

665.3
л-46

Общественный эл.

Б. И. ХОМУТОВ, Л. Н. ЛОВАЧЕВ

ХРАНЕНИЕ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ

6П9.85
Х-76

Хомутов Борис Изотович и Ловачев Лев
Николаевич.
Х-76 Хранение пищевых жиров. М., «Экономика»,
1972.

160 с.

В книге обобщены исследования факторов, определяющих устойчивость пищевых жиров при хранении. Приводятся современные теоретические представления о химических процессах, характеризующих изменения качества пищевых жиров при хранении. Анализируя отечественный и зарубежный опыт, авторы дают рекомендации по повышению устойчивости жиров в хранении. Книга рассчитана на специалистов в области получения, торговли и хранения пищевых жиров.

3-17-3

211-72

6П9.85

Редактор В. Е. МИХАЛЕНКО
Младший редактор О. А. СМЕРНОВА
Технический редактор Н. Ф. СОТНИКОВА
Художественный редактор А. Н. МИХАЙЛОВ
Корректор Г. Ф. ГОРЕЛИК
Обложка художника А. С. АРИЭТТИ

Сдано в набор 6/V-72 г. Подп. в печать 27/VII-72 г.
А-04259 Формат 84x108/32. Печ. л. 8,4. Уч.-изд. л. 8,18. Изд. № 2991.
Тираж 10 000 экз. Цена 42 коп. Заказ № 1054. Бумага № 3.
ТП изд. «Экономика» 1972 г. № 211.

Московская типография № 8 Главполиграфпрома
Государственного комитета Совета Министров СССР по делам
издательства, полиграфии и книжной торговли,
Холмовский пер., 7

ПРЕДИСЛОВИЕ

По мере развития социалистической экономики роль и значение проблемы качества продукции неизменно возрастают.

Решения XXIV съезда КПСС предусматривают использование огромных резервов в целях увеличения производства разнообразных товаров народного потребления. При этом количественный рост должен одновременно сопровождаться систематическим улучшением ассортимента и повышением качества продукции.

Пищевые жиры и различные жиродержащие продукты являются товарами повседневного потребления. Из года в год растет выпуск пищевых жиров, расширяется их ассортимент.

Качество этой группы товаров в значительной степени обусловлено устойчивостью их в отношении процесса автоокисления атмосферным кислородом. При этом известно, что присущая им стабильность не адекватна требуемым срокам хранения. Это обусловлено химической природой жиров и свойствами атмосферного кислорода. В значительной степени устойчивость жиров зависит от состояния сырья и различных факторов, встречающихся обычно в процессе производства, хранения, перевозки и потребления.

В настоящее время накоплен большой теоретический и практический материал по изучению механизма окислительных и гидролитических превращений жиров.

Имеется много работ, посвященных разработке способов подавления и предотвращения развития автоокисления в пищевых жирах, повышению устойчивости их в хранении.

БИБЛИОГ

Инв. №

Очевидно, что обобщение и систематизация данных по устойчивости жиров в отношении автоокисления должны представлять интерес для работников торговли и общественного питания. При этом авторы не ставили перед собой задачу сформулировать конкретные пути решения практических вопросов по повышению устойчивости пищевых жиров в хранении. Не менее важным является уяснение целого ряда теоретических положений, являющихся теоретической основой механизма автоокисления жиров и основных способов подавления и предотвращающего этого процесса.

Пищевые жиры являются одним из основных продуктов питания. Однако вследствие особенностей химического состава жиры легко подвергаются окислению, что снижает их качество и биологическую ценность. Поэтому исключение возможности протекания в пищевых жирах процессов, сопровождающихся изменением их вкуса и запаха, является важной научно-практической проблемой.

Настоящая книга посвящена вопросу сохранения качества и биологической ценности пищевых жиров при их хранении.

Книга состоит из двух глав. В первой главе на основе современных представлений подробно излагается механизм автоокисления жиров, различные факторы, влияющие на окислительные и гидролитические превращения в жирах применительно к различным условиям их получения, хранения и переработки.

Во второй главе рассматривается влияние сырья, процессов производства, условий хранения и упаковки на устойчивость различных пищевых жиров в хранении и даются практические рекомендации по повышению такой устойчивости.

Книга рекомендуется для научных работников, специалистов торговли и общественного питания, занимающихся хранением пищевых жиров, а также может быть использована преподавателями и студентами вузов.

Отзывы и пожелания просьба направлять по адресу: Москва, Г-59, Бережковская наб., 6, издательство «Экономика».

Глава I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ АВТООКИСЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ

СОСТАВ, ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ И ЗНАЧЕНИЕ ЖИРОВ В ПИТАНИИ ЧЕЛОВЕКА

Жиры животного и растительного происхождения, обычно называемые маслами, принадлежат к важнейшим продуктам питания человека.

Основным компонентом пищевых жиров являются триглицериды. Наряду с триглицеридами в незначительных количествах в составе жиров обычно находятся жироподобные вещества (фосфолипиды, стеролы, витамины и пр.), а в таких как сливочное масло и маргарин, кроме того, — вода, белки, сахара.

Особенности химического состава и пищевая ценность различных жиров. В состав триглицеридов жиров входят различные жирные кислоты. При этом в зависимости от вида животного или растения, из которых получены жиры, жирнокислотный состав триглицеридов различен. Средние данные о жирнокислотном составе основных пищевых жиров приведены в табл. I [2].

Жиры, особенно их основной компонент — триглицериды, характеризуются высокой калорийностью, значительно превышающей калорийность белков и углеводов. Так, если при сгорании 1 г белков или углеводов выделяется энергия, равная 4,1 ккал¹, то при

¹ С 1.1.1963 г. в СССР введена Международная система единиц (СИ), по которой измерение количества тепла производится в единицах работы — джоулях. Однако в соответствии с ГОСТом 8550—61 как временная мера разрешено использование и специфической тепловой единицы — калории.

Таблица 1
Содержание основных жирных кислот в составе глицеридов молочного жира, топленых животных жиров и растительных масел

Наименование жирных кислот	Содержание жирных кислот в жирах и маслах, %							
	молочный	свиной	говяжий	бараний	подсол- нечное	хлопковое	соевое	горчичное
Пределные								
Масляная	2,4—5,0	—	—	—	—	—	—	—
Капроновая	1,1—3,3	—	—	—	—	—	—	—
Каприловая	0,7—2,8	—	—	—	—	—	—	—
Каприновая	1,8—3,6	—	—	—	—	—	—	—
Лауриновая	2,3—3,7	—	—	—	—	—	—	—
Миристиновая	6,9—30,7	0,8—3,5	0,0—0,2	0,1—0,6	—	0,4	до 0,1	0,2
Пальмитиновая	16,9—52,1	25—35	2,0—5,0	2,0—4,0	до 0,2	0,3—1,3	0,1—0,4	до 0,8
Стеариновая	2,0—12,5	12—18	24—32	25—31	3,5—11,7	12,8—28,0	7,0—12,1	0,7—6,0
Арахидовая	0,6—1,3	—	21—29	25—32	1,6—5,7	0,9—3,3	2—5	0,5—2,1
			0,4	—	0,3—0,9	0,4—1,1	следы— 0,2	0,5—2,0
Непределные								
Миристиноолеиновая	—	0,1—1,0	0,4	0,2—0,8	—	—	—	—
Пальмитиноолеиновая	—	1,5—3,5	1,9—2,7	1,2—1,3	0,3—0,5	—	—	—
Олеиновая	27—43	41—51	39—50	35—49	23—50	0,5—1,4	до 1	0,3—0,4
Линолевая	0,3—3,6	2,5—7,8	1,0—5,0	2,3—3,8	42—66	13,9—35,0	20—30	12—31
Линоленовая	до 0,4	1,0—1,5	0,5—1,0	0,4—0,5	0,5	34,0—57,2	44—60	14—24
Арахидоновая	следы	0,5—1,0	0,1—0,5	0,2—0,3	—	0,1	5—11	1—18

сгорания 1 г жира — 9,3 ккал. Это обусловлено существенным отличием элементарного состава триглицеридов от состава углеводов и белков по содержанию углерода, кислорода и водорода (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение элементарного состава триглицеридов белков и углеводов, %

Вещества	Углерод	Кислород	Водород
Триглицериды	76—78	10—12	11—13
Белки	50—55	19—21	6,5—7,5
Углеводы	40—44	46—54	6,0—7,0

Как следует из таблицы, высокая теплотворная способность триглицеридов обусловлена относительно высоким содержанием в них углерода при соответственно сниженном количестве кислорода по сравнению с белками и углеводами.

Соотношение в содержании углерода и кислорода в различных жирах неодинаково, а поэтому различные пищевые жиры отличаются по калорийности. Величина калорийности находится в обратной зависимости от содержания низкомолекулярных кислот в составе триглицеридов. Так, теплотворная способность молочного жира, содержащего значительные количества низкомолекулярных жирных кислот, несколько меньше (9,2 ккал) по сравнению с теплотворной способностью гидрогенизированных жиров (9,45—9,8 ккал), которые почти не содержат этих кислот [3].

В связи с высокой калорийностью жиров они в организме являются важным источником энергии.

Роль жиров в питании человека и их биологические свойства. В последнее время установлено, что значение жиров для организма далеко не исчерпывается их высокой калорийностью. В частности установлено, что систематический недостаток жиров в пище сокращает жизнь, нарушает деятельность центральной нервной системы и органов размножения, снижает выносливость к неблагоприятным условиям жизни и

различным заболеваниям. Более того, регулярное поступление в организм необходимых количеств жира является обязательным. При длительном резком ограничении жиров в диете организм теряет способность нормально осуществлять обменные превращения избыточных количеств жира и становится менее устойчивым к развитию атеросклеротического процесса, т. е. отложению липидов в артериях организма. Проявление всех этих свойств жиров в первую очередь связывается с наличием в их составе высоконепредельных (полиненасыщенных) жирных кислот: арахидоновой, линоленовой и линолевой. В связи с исключительной ролью, которую играют эти жирные кислоты в общем состоянии организма, их обычно называют биологически активными компонентами жира или витамином F.

Организм человека не может синтезировать линолевую и линоленовую жирные кислоты, а биосинтез арахидоновой кислоты возможен из линолевой только при наличии витамина B₆ и токоферола. Поэтому эти жирные кислоты называются также незаменимыми (эссенциальными) кислотами.

Биологическая активность незаменимых жирных кислот различна. Так, если биологическая активность линолевой кислоты принята за 100 единиц, то для арахидоновой она составляет 139, а линоленовой только 9 единиц.

Приведенные относительные величины биологической активности линолевой и линоленовой кислот соответствуют их *нативному* (практически неизменному) состоянию, в котором они находятся непосредственно в жирах. В частности, указанной биологической активностью обладают цис-формы 9, 12 — линолевой, 9, 12, 15 — линоленовой и 5, 7, 11, 14 — арахидоновой кислот. В то же время изомеры этих кислот, в частности, отличающиеся от нативных по стереоизомерии и по положению двойных связей в углеводородной цепи, различны по своей биологической активности и, как правило, обладают заметно более низкой активностью по сравнению с кислотами в нативном состоянии. Так, у жирных кислот с тремя двойными связями конъюгированные формы не активны, а у жирных кислот, которые имеют две двойные связи, наблюдается

F-активность и у конъюгированных форм. Очевидно, что окисленные высоконепредельные жирные кислоты утрачивают биологическую активность.

Биологическая активность высоконепредельных жирных кислот проявляется в том, что они принимают активное участие в жировом обмене и играют важную роль в профилактике атеросклероза.

Важнейшим биологическим свойством ненасыщенных жирных кислот является их влияние на обмен холестерина.

Холестерин выполняет в организме многообразные жизненно важные функции, а поэтому является физиологически необходимым веществом. Однако наряду с этим он является и основным веществом, ответственным за развитие атеросклероза.

В развитии атеросклероза имеет значение не столько холестерин пищи, сколько те нарушения, которые возникают в самом организме и влекут за собой изменения липидного обмена, в том числе и холестеринového.

Холестерин сыворотки крови человека в норме представлен в виде эфиров, главным образом, с высоконепредельными жирными кислотами. Эти эфиры имеют относительно низкую температуру плавления (32,5—40° C) и достаточно высокую растворимость в водной среде.

Биосинтез холестерина происходит в печени. При преобладании в пище ненасыщенных жирных кислот происходит биосинтез нормальных эфиров холестерина. При недостатке в пище полиненасыщенных жирных кислот холестерин в значительной степени этерифицируется с насыщенными кислотами. Образующиеся эфиры имеют относительно высокие температуры плавления (75,0—80,5° C) и меньшую растворимость. Увеличение содержания в сыворотке крови насыщенных (анормальных) эфиров ведет к гиперхолестеринемии и отложению их в стенках сосудов с последующим развитием атеросклероза, тромбозов.

Таким образом, высоконепредельные жирные кислоты способствуют нормальному содержанию в сыворотке крови холестерина путем воздействия на его биосинтез в печени, в том числе на количество и свой-

ства образующихся эфиров холестерина и выведение их избытка из организма.

Важным биологическим свойством полиненасыщенных жирных кислот является нормализующее действие на стенки кровеносных сосудов, повышение их эластичности и снижение проницаемости. Установлена стимулирующая роль этих жирных кислот в отношении защитных механизмов организма и, в частности, повышение устойчивости организма к инфекционным заболеваниям, действию радиации.

Обеспечение организма человека высоконепредельными (эссенциальными) кислотами возможно только в результате потребления жиров и жиросодержащих продуктов питания. Как следует из табл. 1, пищевые жиры в значительных количествах содержат только линолевую кислоту. Следовательно, эта кислота является основной из незаменимых жирных кислот, поступающих с пищевыми жирами в организм человека. В связи с тем, что различные пищевые жиры содержат различные количества линолевой кислоты, они обладают и неодинаковой биологической активностью.

На пищевую ценность жиров и, в частности, на полноту всасывания их в кишечнике организма оказывает большое влияние температура плавления. Известно, что жиры с температурой плавления выше температуры нашего тела усваиваются в меньшей степени, чем жиры и масла с температурой плавления ниже 36°С.

С учетом приведенных свойств пищевых жиров они различаются по своим биологическим свойствам — табл. 3 [2].

Пищевая ценность и биологические свойства жиров не ограничиваются жирнокислотным составом и свойствами их основных компонентов — триглицеридов. Большое значение имеют и содержащиеся в жирах различные сопутствующие им вещества, в том числе фосфатиды, витамины групп А, Д и Е. При этом жиры являются не только средой, в которой растворены и находятся эти вещества, но они оказывают большое влияние на степень их усвоения и эффективность биологического влияния. Так, всасывание каротина из кишечника при достаточном содержании жира в пище достигает 80—90%, в то время как каротин почти не

Таблица 3

Биологическая характеристика некоторых пищевых жиров и масел

Наименование жира или масла	Химический состав, %										Температура плавления, °C	Биологическая активность, * и. е.	Коэффициент всасывания, %
	Жир					Угле- воды							
	вода	белки	жир	угле- воды	общее количество	зола							
						в том числе NaCl	калийность на 1000 г. жира	натрийность на 1000 г. жира	железистость на 1000 г. жира				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
Жиры животные													
Сливочное несоленое	15,3	0,9	83,1	0,6	0,1	0	7790	27—32	1,1—1,5	93—98			
Сливочное соленое	15,4	0,5	83,5	0,5	0,1	0	7810						
Сливочное кислотное	14,9	0,5	83,0	0,5	1,1	1,0	7760						
Сливочное кислотное высшего	19,2	1,0	78,9	0,7	0,2	0	7410	35—46					
Сливочный топленый	0,2	0	99,8	0	0	0	9280	40—46	1,5	75—82			
Сливочный топленый высшего	0,2	0	99,8	0	0	0	9280	41—50	—	74—84			
Говяжий топленый	0,2	0	99,8	0	0	0	9280						
Бараний топленый	0,2	0	99,8	0	0	0	9280						
Масла растительные													
Подсолнечное	0,2	0	99,8	0	0	0	9290	от —16 до —21	55	95—98			
Подсолнечное рафинированное	0,1	0	99,9	0	0	0	9290	—34	48	95—98			
Подсолнечное рафинированное высшего	0,2	0	99,8	0	0	0	9280						
Хлопковое	15,7	0,5	82,0	0,4	1,4	1,2	7610	30—33	12—20	93—96			
Мargarin	15,7	0,5	82,0	0,4	1,4	1,2	7660						
Мargarin сливочный	15,7	0,5	82,0	0,4	1,4	1,2	7660						
Мargarin столовый	16,0	0	82,6	0,4	1,4	1,2	7680						

необходимое количество для приготовления маргарина

* Биологическая интернациональная единица — это суточное количество линолевой кислоты, необходимое крысе для предотвращения болезненных явлений при безжировой диете.

усваивается при отсутствии в пище жира [4]. При недостаточном содержании жира в пище не происходит и нормальный синтез витамина А из каротина в организме.

Выяснено, что от соотношения в пище белков и жира, а также от качества жира зависит степень усвоения белковых веществ [5]. Известно, что подсолнечное масло по сравнению с говяжьим жиром значительно эффективнее обеспечивает усвоение организмом азота из пищи. Немаловажна роль жиров в использовании организмом минеральных солей (особенно кальциевых), а также углеводов. Установлен факт регулирования водного обмена жирами, поступающими с пищей в организм.

Пищевая ценность жиров в значительной степени зависит также от их органолептических свойств и свежести. Вкус, аромат, консистенция и цвет пищевых жиров имеют большое значение для усвоения не только жиров как таковых, но и особенно в сочетании с различными компонентами пищевых продуктов. Жиры, как правило, повышают вкусовые качества пищи и ее калорийность. Хорошо известно, что пища, одобренная жирами, вкуснее и сытнее, чем обезжиренная. Важно иметь в виду, что жиры обладают способностью поглощать и удерживать различные летучие ароматические и вкусовые вещества. Это в свою очередь обуславливает необходимость тщательной упаковки жиров и соблюдения правильного товарного соседства в процессе их хранения.

Ни один отдельно взятый жир не может удовлетворять всем требованиям идеального пищевого жира, всем биологическим потребностям организма.

Например, среди жиров животного происхождения особую ценность в питании представляет масло коровье (сливочное и топленое). Отличительными особенностями жира коровьего молока являются высокие органолептические свойства, низкая температура плавления, высокая степень усвоения. Молочный жир содержит до 40 и. е.¹ на 1 г витамина группы А, фосфа-

¹ В качестве интернациональной единицы (и. е.) витаминов группы А принимается биологическая активность 0,3 у чистого кристаллического витамина А, что соответствует 0,68 у чистого β-каротина, растворенного в кокосовом масле.

тиды и пр. Особенностью молочного жира является его жирнокислотный состав: в составе глицеридов этого жира установлены 64 жирные кислоты, из которых 27 содержатся в количестве менее 0,1% каждая и в сумме составляют около 1%¹ всех жирных кислот [6]. В наибольших количествах содержатся 25 жирных кислот, которые являются типичными для молочного жира разных пород скота, времени года, рациона питания коров.

Характерным только для молочного жира является сравнительно высокое содержание низкомолекулярных предельных жирных кислот, которые придают коровьему маслу такие отличительные свойства, как твердость и особенно пластичность при обычных температурах. В сочетании с различными ароматическими и вкусовыми веществами коровьего масла низкомолекулярные жирные кислоты его глицеридов участвуют в образовании своеобразного вкуса и аромата. Однако молочный жир содержит весьма незначительные количества высоконепредельных жирных кислот, а следовательно, обладает и относительно низкой биологической активностью.

Растительные масла, являясь богатыми источниками незаменимых жирных кислот, фосфатидов и витамина Е, уступают по органолептическим свойствам животным жирам, а также не содержат витаминов групп А и Д.

Особым видом пищевых жиров являются разные виды маргариновой продукции (маргарины, кулинарные и кондитерские жиры). Эти жировые продукты готовят по специально разрабатываемым рецептурам с возможно оптимальным глицеридным составом в зависимости от использования или назначения тех или иных жиров.

Помимо натуральных растительных и животных жиров с известными свойствами, составной частью почти всех видов маргариновой продукции являются гидрогенизированные жиры. Широкие возможности технологического процесса гидрогенизации жидких растительных и животных (китового) жиров позволяют получать продукты большого ассортимента с различными физическими и пищевыми свойствами (температура плавления, твердость, состав кислот, структура

триглицеридов, органолептические свойства). Оптимальные рецептуры маргарина подбирают таким образом, чтобы получить пищевые жиры с разнообразным составом жирных кислот, температурой плавления, не превышающей 35°С, общим содержанием предельных кислот не более 30%, содержанием олеиновой кислоты около 60% и высоконепредельных кислот 10% [3]. Маргарины, особенно используемые для непосредственного употребления, витаминизируют жирорастворимыми витаминами.

Маргарины (столовый, сливочный и др.) готовят эмульгированием смеси растительных масел, расплавленных животных жиров и гидрогенизированных жиров с заквашенным молоком (16%). Известно, что эмульгированные жиры легче усваиваются организмом, чем неэмульгированные. Поэтому является очевидным, что пищевая ценность этих жировых продуктов в значительной степени зависит также от свойств используемых эмульгаторов и типа образуемой ими эмульсии.

Жиры кондитерские и кулинарные представляют собой безводную смесь рафинированных гидрогенизированных растительных масел, в которую добавлены жидкие рафинированные растительные масла и животные жиры (или без них). Следовательно, по своей биологической активности эти жиры выше животных жиров, однако в значительной степени уступают им по органолептическим свойствам.

Нормы потребления жиров. Нормы потребления жиров человеком обычно имеют рекомендательный характер, так как зависят от многих непостоянных условий: характера выполняемой работы или профессии человека, его возраста, климатических условий проживания, состояния здоровья и т. д. При разработке норм жира в общем рационе питания учитывают и потребность организма в высоконепредельных жирных кислотах, жирорастворимых витаминах, липоидах, оптимальное соотношение между жиром и другими компонентами пищи, необходимость создания рациона с определенной калорийностью, но без значительного увеличения объема.

В разных странах количество потребляемых жиров колеблется от 3 до 41 кг в год на одного человека [3].

В мире в 1970 г. приходилось в среднем на душу населения 11,6 кг жиров. Доля растительных масел в общих ресурсах составила в 1970 г. 63% [7]. Важное значение в мировом производстве пищевых жиров приобретает подсолнечное масло благодаря наличию в нем значительного количества высоконепредельных жирных кислот.

Мировое производство жиров зависит от многих факторов, в том числе и от развития таких отраслей производства, в которых получение жиров не является основным. В настоящее время более 1/3 мировой выработки жиров приходится на жиры, получаемые в результате комплексной переработки различного вида сырья. В частности, как побочный продукт основного производства получается хлопковое масло, свиной и говяжий жиры, рыбий жир и др. [8]. На долю пищевых жиров приходится 3/4 от общего объема производства жиров. Остальное — технические жиры и масла, расход которых на непищевые цели непрерывно снижается ввиду выпуска различных синтетических продуктов с идентичными свойствами.

По производству растительных и животных жиров СССР занимает первое место в Европе и второе — в мире. Наша страна является основным производителем подсолнечного масла — более 80% его выработки приходится на Советский Союз.

В нашей стране одновременно с неуклонным ростом производства жиров расширяется их ассортимент, повышаются требования к их качеству.

Общее количество жиров в суточном рационе, включая жиры, потребляемые с другими пищевыми продуктами (молочными, мясными, рыбными), для лиц, не занятых физическим трудом, — около 80 г, а занятых физическим трудом (в зависимости от его тяжести) — до 100—120 г. Отдельно разработаны нормы для детей и подростков с разбивкой по возрастным группам.

Рекомендуемые нормы предусматривают введение в рацион различных жиров с учетом их биологической ценности: сливочного масла, растительных, животных жиров. Признано целесообразным в рационы взрослых людей включать не менее 20—30% сливочного масла, а в детских рационах оно должно составлять 50—60%

от общего количества жира. В зависимости от возраста, пола, характера выполняемой работы рекомендуется также потреблять ежедневно от 20 до 35 г растительного масла. Для отдельных категорий трудящихся (при особо тяжелом физическом труде) рекомендуется потребление с пищей увеличенных количеств (против средних норм) жиров и в первую очередь масел растительного происхождения.

В общем содержании ежедневно потребляемых в пищу жиров незаменимые жирные кислоты должны составлять 6—12 г, около 5 г фосфатиды и 0,3—0,6 г стеролы.

АВТООКИСЛЕНИЕ ЖИРОВ КАК ОСНОВНОЙ ФАКТОР СНИЖЕНИЯ ИХ ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ

Пищевые жиры должны удовлетворять следующим основным требованиям: характеризоваться пищевой полноценностью, иметь хорошие органолептические свойства (вкус, запах, цвет, консистенцию) и обладать достаточно высокой устойчивостью при хранении и кулинарной обработке.

Все эти показатели находятся во взаимной связи.

Пищевая полноценность жиров в значительной степени обусловлена содержанием в них высоконепредельных жирных кислот. Именно эти кислоты являются особо лабильными в отношении окисления молекулярным кислородом воздуха.

Триглицериды жиров практически не имеют запаха, безвкусны и бесцветны. Запах, цветность и вкус пищевых жиров обусловлены компонентами, которые присутствуют в них как естественные примеси, накопились или были введены в жиры в процессе их получения. Сохранность жирами высоких органолептических свойств в значительной степени зависит от их стабильности при хранении.

Жиры являются нестойкими в хранении пищевыми продуктами. Они оказываются и наиболее лабильными компонентами пищевых продуктов, в которые их добавляют. Очевидно, что таковыми являются и естественно содержащиеся в некоторых пищевых продуктах жиры и жироподобные вещества. Нестойкость жиров при хранении проявляется в их прогоркании, т. е. ухуд-

шении вкуса и запаха, а следовательно, и качества, что приводит даже к их непригодности для пищевого использования.

Прогоркание жиров является результатом сложных химических и биохимических реакций.

В зависимости от механизма превращений жиров различают два типа прогоркания — окислительное и гидролитическое. Оба типа прогоркания в зависимости от факторов, каталитически воздействующих на процессы превращения жиров, подразделяют на автокаталитическое (неферментативное) и ферментативное (биохимическое).

Окислительное прогоркание является наиболее распространенным типом порчи жиров в процессе их хранения.

Окислительному автокаталитическому прогорканию подвержены все пищевые жиры. В основе этого типа прогоркания лежат цепные радикальные процессы с вырожденным разветвлением между кислородом воздуха и ненасыщенными жирными кислотами жира. Первичными продуктами этого процесса являются гидроперекиси, из которых путем сложных реакций образуется разнообразная смесь различных соединений, насыщенных и ненасыщенных альдегидов, кетонов, моно- и дикарбоновых кислот, альдегидокислот, кетокислот и их эфиров, гидроксисоединений, эпоксидов, полимеров и т. д. Большинство этих веществ принимает решающее участие в развитии привкуса прогоркания; летучие вещества, кроме этого, обуславливают и ухудшение вкуса.

Окислительное ферментативное прогоркание, обычно называемое кетонным, типично для жиров, триглицериды которых содержат средние и низкомолекулярные предельные жирные кислоты, а также значительное количество влаги. Этот тип прогоркания обычно встречается при поражении плесенью (*Aspergillus*, *Penicillium* и др.) сливочного масла и маргарина. В основе кетонного прогоркания лежит процесс гидролитического расщепления жира с выделением свободных жирных кислот, последующим β-окислением и декарбоксилированием этих кислот. В результате накапливаются алкилметилкетоны, имеющие характерный неприятный запах.

Гидролитическое прогоркание заключается в расщеплении жиров и масел с выделением свободных жирных кислот.

Гидролиз жиров, как и любых сложных эфиров, всегда может иметь место, если в системе имеется вода. Однако скорость и глубина расщепления жира в значительной степени зависят не только от количественного соотношения воды и жира, но и от их взаимного распределения.

Автокаталитический процесс гидролиза происходит в жировой фазе и только растворенная в ней вода вступает в реакцию, т. е. протекает в гомогенной среде.

При ферментативном расщеплении гидролиз происходит исключительно на поверхности соприкосновения жира и воды. Скорость ферментативного гидролиза сильно увеличивается в эмульсии и тем больше, чем выше степень дисперсности последней.

При наличии в жире значительного количества воды в условиях обычных температур неферментативный гидролиз жиров проходит с едва заметной скоростью. Это объясняется двумя причинами: во-первых, тем, что скорость собственно гидролитической реакции при обычных температурах ничтожно мала; во-вторых, тем, что практическая нерастворимость водной и жировой фаз препятствует необходимому контакту между ними.

Растворимость воды в жирах при обычных температурах, как правило, не превышает долей процента, что может обеспечить и весьма незначительную степень гидролиза последних. Однако наличие в жирах избытка воды по сравнению с пределом ее растворимости может являться важным фактором, обуславливающим степень гидролиза жира, так как при определенных условиях это может обеспечить непрерывное поступление воды в расщепляемый жир.

Это нашло подтверждение в серии экспериментальных исследований по изучению неферментативного гидролиза пальмового масла при умеренных температурах [9]. В частности, показано, что наличие в пальмовом масле различных сопутствующих веществ (белков, липондов, моноглицеридов, несомыляемых веществ) приводит к повышению скорости гидролиза. Последнее

обусловлено не столько специфичностью воздействия этих веществ, сколько тем, что они приносят в жир количество воды, во много раз превышающее степень ее растворимости в нем. При этом создается и большая поверхность соприкосновения воды с жиром.

Установлено также, что гидролиз является процессом автокаталитическим. При этом наибольшее каталитическое влияние оказывают свободные жирные кислоты, в частности, применительно к гидролизу пальмового масла — кислоты с длинной углеводородной цепочкой порядка C_{16} — C_{18} независимо от степени их ненасыщенности.

Ферментативный процесс гидролиза жира обуславливается наличием в жирах липолитических ферментов (липаз), которые могут быть в сырье, из которого получены пищевые жиры, а также внесены в них при развитии нежелательной микрофлоры. Однако липолитические ферменты, как правило, инактивируются в процессе получения жиров, а поражение микрофлорой в процессе хранения является нетипичным, поэтому ферментативное прогоркание встречается в практике хранения жиров редко. Тем более, что гидролитическое прогоркание, т. е. изменение вкуса и запаха жира в результате гидролиза его глицеридов, свойственно только для таких жиров, которые в составе триглицеридов имеют значительные количества низко- и среднемолекулярных жирных кислот, обладающих в свободном виде резким неприятным вкусом и запахом. Поэтому этот тип прогоркания обычно и имеет место при хранении нерафинированных кокосового и пальмового масел.

Таким образом, наиболее распространенным видом порчи жиров является окислительное прогоркание. Поражение микрофлорой в процессе производства и хранения жиров в настоящее время практически исключено. Поэтому можно считать, что основным процессом, снижающим качество пищевых жиров при хранении, является *окислительное автокаталитическое прогоркание*, т. е. процесс автоокисления жиров.

При нахождении жиров в атмосфере воздуха их автоокисление протекает с заметной скоростью уже при обычных температурах. Это обусловлено склонностью жиров и особенно их высокопепредельных жир-

ных кислот к радикальным реакциям, а в силу этого и достаточной легкостью взаимодействия с жирами молекулярного кислорода воздуха вследствие его бирадикальной природы.

При автоокислении в пищевых жирах в зависимости от образующихся специфических продуктов окисления триглицеридов появляются разнообразные нежелательные привкусы и запахи — олеистый, салистый, окисленный, металлический, рыбный, прогорклый и др.

В настоящее время общепризнано, что ответственными за развитие нежелательных привкусов и запахов являются в первую очередь карбонильные соединения. С развитием современных методов анализа и особенно таких, как молекулярная дистилляция и газо-жидкостная хроматография, удалось провести прямой анализ компонентов вкуса и запаха и, в частности, идентифицировать несколько десятков соединений, ответственных за образование пороков вкуса и запаха пищевых жиров. При этом выяснилось, что для заметного снижения органолептических свойств жиров достаточно образования и накопления в них весьма незначительных количеств карбонильных соединений. Так, 2,4 — гептадиэналь, 2,4 — октадиэналь или 3 — гексааль, образующиеся из гидроперекиси линоленовой кислоты, сообщают растительным маслам легкий, но заметный неприятный вкус уже в концентрации $1 : 10^8$.

Приобретение пищевыми жирами неприятных вкусов и запахов в результате прогоркания является недопустимым. И все же надо признать, что ухудшение вкуса и запаха пищевых жиров является лишь внешним проявлением ряда сложных химических превращений жиров в процессе окисления, в результате чего они в значительной степени утрачивают свою пищевую ценность, а зачастую становятся и непригодными для пищевого использования. Накопление таких специфических продуктов распада триглицеридов, как свободные жирные кислоты, перекиси или гидроперекиси, карбонилы (альдегиды и кетоны), жирные спирты, оксиполимеры, в дополнение к прогорклым вкусу и запаху могут обуславливать понижение температуры дымообразования, вспенивание фритюрных масел, распад витаминов, а также возможное токсическое влияние и даже деструктивные изменения в пищеваритель-

ном тракте в экстремальных условиях [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

Одним из наиболее распространенных последствий автоокисления жиров является утрата ими витаминных свойств как вследствие окислительной деструкции высоконепредельных жирных кислот, так и в результате разрушения витаминов продуктами окисления, накапливающихся в жирах. В частности, разрушаются как жирорастворимые витамины групп Е, А, Д, К, β -каротин [18], так и водорастворимые витамины групп В и С. При этом разрушение α -токоферола, являющегося биоантиоксидантом, и аскорбиновой кислоты — промотора антиоксидантов в свою очередь способствует снижению устойчивости в хранении пищевых жиров.

Установлено [20], что продукты окисления жиров инактивируют ферменты. В частности, уменьшение активности сукциноксидазы, цитохромоксидазы и холиноксидазы пропорционально количеству ненасыщенных жирных кислот в субстрате.

Можно полагать, что широкий аспект действия окисленных жиров обусловлен достаточно высокой химической активностью продуктов их окисления и в первую очередь образующимися в них свободными радикалами, перекисными и карбонильными соединениями. Одним из примеров высокой реактивной способности продуктов окисления жиров является их взаимодействие с белками. Эта реакция наблюдается при выделении растительных масел в процессе получения мезги, ее прессования, а также может иметь место в процессе хранения жиров и, наконец, является одной из патологических реакций в живом организме. В модельных экспериментах было показано [21], что образуемые окисленными липидами и белками комплексные соединения являются прочными: они не растворимы ни в воде, ни в органических растворителях и не расщепляются ферментами. Имеется гипотеза, которая объясняет развитие атеросклероза образованием комплексных соединений окисленных липидов с белками, входящими в состав стенок кровеносных сосудов.

Свидетельством токсичности продуктов окисления жиров являются и данные по их влиянию на состояние организма в целом. В частности, установлено, что они задерживают рост молодых животных [19], вызывают

различные расстройства и заболевания, в том числе и достаточно серьезные [22].

Приведенные сведения свидетельствуют о том, что автоокисление жиров является не только основным, наиболее типичным для этой группы пищевых продуктов процессом, снижающим их качество, но и процессом, в результате которого в жирах могут накапливаться весьма нежелательные для живого организма вещества. В связи с этим правомочно и своевременна постановка вопроса о необходимости нормирования в пищевых жирах продуктов окисления [23].

Таким образом, получение полноценных пищевых жиров и особенно сохранение их полноценности в процессе хранения и потребления в значительной степени зависят от эффективности защиты их от процесса автоокисления. Поэтому не удивительно, что в мировой литературе ежегодно публикуется огромное количество работ, посвященных изучению общих и частных закономерностей окисления жиров в различных условиях. Детально исследуются продукты окислительных превращений и их роль в развитии нежелательных привкусов и запахов, снижении пищевой ценности жира, влиянии их на процессы усвоения и использования жира в организме. Разрабатываются и совершенствуются способы защиты жиров от окисления. По многим вопросам проблемы имеются обстоятельные монографии отечественных и зарубежных авторов.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ АВТООКИСЛЕНИЯ ЖИРОВ

Обычно реакция окисления рассматривается как одна из составных стадий окислительно-восстановительного процесса, т. е. в связи с реакцией восстановления. Общеизвестно, что эти две реакции обычно протекают параллельно и в них принимают участие два вещества: одно из них окисляется, а другое одновременно восстанавливается. Поэтому такие реакции обычно рассматриваются как одно целое — так называемые окислительно-восстановительные процессы.

Значение понятий «окисление» и «восстановление» изменялось по мере развития химии. Этимология сло-

ва «окисление» указывает на то, что первоначально этим словом обозначали реакцию присоединения кислорода либо к элементу, либо к соединению, или, выражаясь более обобщенно, увеличение относительного содержания кислорода. Под обратным процессом — восстановлением — понимали раскисление или уменьшение содержания кислорода.

Однако это определение не охватывало некоторых окислительно-восстановительных процессов, например процессов, происходящих в растворах электролитов. Объяснение этого стало возможным лишь на основе теории валентности. Было установлено, что реакции окисления и восстановления сопровождаются изменением валентности окисляемого или восстанавливаемого атома. Это изменение валентности было признано наиболее важной чертой таких реакций. При окислении валентность атома повышается, при восстановлении — понижается. Такое объяснение сохранилось до настоящего времени как вспомогательный способ выражения происходящих изменений, особенно в приложении к неорганической химии.

Современное объяснение понятий «окисления» и «восстановления» основано на учении о строении атома и роли его отдельных элементов в образовании молекул. Принимая во внимание, что химические свойства элементов и соединений определяются числом и положением валентных электронов, было сформулировано новое, общее определение окислительно-восстановительных процессов. *Сущность этих процессов состоит в изменении числа электронов во внешней электронной оболочке атома или группы атомов.*

Однако в ходе многих реакций, рассматриваемых как окисление (или восстановление), не происходит отнятие электрона у другого атома (или отдача его другому атому), а лишь образуется новая связь между атомами. Понятия «окисления» и «восстановления» в широком смысле сводятся к изменению плотности электронного облака, окружающего рассматриваемую систему (группировку атомов). Плотность электронного облака при окислении уменьшается, при восстановлении — увеличивается.

Данное представление является фундаментальным и в отношении рассмотрения процессов окисления раз-

личных органических веществ, в том числе углеводов и липидов молекулярным кислородом. Однако конкретный механизм окислительных превращений обуславливается как свойствами окисляемого субстрата, так и факторами, воздействующими на процесс окисления. В соответствии с этим обычно встречается и несколько терминов, которыми характеризуется процесс окисления молекулярным кислородом в целом. Так, наиболее употребительными в этом отношении являются: *автоокисление, аутооксидация, самоокисление, окисление, оксидация*.

Первые три являются синонимами и подразумевают самопроизвольное окисление с участием молекулярного кислорода при умеренных температурах. Отличительной особенностью данного процесса окисления является автокатализ, т. е. повышение скорости реакции с течением времени в результате образования промежуточных продуктов, которые катализируют процесс. Эти названия были введены еще в конце XIX в. и являются типичными для процесса самопроизвольного окисления непредельных углеводов, альдегидов, жирных кислот и липидов.

Для протекания с заметной скоростью окислительных превращений предельных углеводов, в том числе и при наличии кислорода, обычно требуются повышенные температуры или введение катализаторов. В этих случаях уже нет оснований говорить о «самоокислении», и такой процесс обычно называют просто окислением (оксидацией). Поэтому зачастую и окислительные превращения непредельных углеводов и липидов, протекающие под влиянием каких-либо катализаторов, также называют окислением.

В настоящее время общепринято, что каталитическое влияние температуры и других факторов в отношении окисления углеводов и липидов приводит к ускорению процесса, но не изменяет существенно его механизма. Из этого следует и определенная условность разграничения понятий автоокисления и окисления. Этим можно объяснить и зачастую неразборчивое употребление этих терминов при описании как катализированных, так и не катализированных процессов окисления. Однако при этом еще раз следует отметить, что термин автоокисления более относится к

реакциям окисления молекулярным кислородом при сравнительно мягких условиях, увеличение скорости которых обуславливается накоплением промежуточных продуктов, которые, распадаясь, вызывают ускорение процесса.

Исследования механизма автоокисления липидов, и в первую очередь глицеридов (жиров), начали проводиться еще более ста лет тому назад. Однако работы, проведенные до 1940 г., не имеют большого значения, так как в большинстве случаев предметом исследований являлись натуральные жирные материалы, содержащие сложную смесь различных жирных кислот. Сложность исследованных препаратов не давала возможности раскрыть механизм одновременно протекающих многих реакций. Поэтому первые достоверные данные, поддающиеся теоретической обработке, были получены в экспериментах по автоокислению индивидуальных углеводов. При этом работы по автоокислению индивидуальных моноолефинов были одними из первых, которые имели непосредственное отношение к раскрытию истинного механизма автоокисления липидов.

Важнейшее значение для развития современных представлений о механизме автоокисления липидов молекулярным кислородом имело создание теории *цепных разветвленных реакций* и особенно представления о *цепных реакциях с вырожденным разветвлением*.

Развитие учения о цепных разветвленных реакциях является крупным достижением современной науки. Оно было создано в основном трудами советских физиков и химиков. Истоки этого учения также связаны с трудами русских и советских ученых, впервые отметивших и понявших важную роль неустойчивых промежуточных продуктов в химических реакциях. Так, А. Н. Бах [24] создал перекисную теорию окисления, в которой показано значение промежуточных веществ в реакциях окисления.

Особенно большой вклад в развитие учения о цепных реакциях сделал академиком Н. Н. Семеновым и его школой. Н. Н. Семеновым, в частности, в 1931 г. создана теория разветвленных цепных реакций [25, 26, 27, 28].

Одной из разновидностей цепных разветвленных реакций являются цепные реакции с вырожденным разветвлением.

Теория цепных реакций с вырожденным разветвлением Н. Н. Семенова и ее дальнейшее развитие в области жидкофазного окисления углеводов представляет собой надежную основу для понимания механизма окислительных превращений углеводов, а также и липидов.

Характеристика жиров как автоокисляющегося субстрата. Сущность механизма цепных реакций состоит в том, что их возникновение и развитие идет через образование и инактивацию свободных радикалов. При этом важным признаком наличия цепного механизма развития реакции является наличие *периода индукции*, т. е. определенного времени, в течение которого не обнаруживаются продукты окислительных превращений. Период индукции является функцией температуры, состава окисляемой смеси и структуры окисляемого вещества. В значительной степени период индукции зависит также и от свойств находящихся в окисляемом субстрате веществ, активно влияющих на процесс — проокислителей и антиоксидантов.

Непосредственное возникновение (иницирование) цепного процесса автоокисления обуславливается образованием в системе свободных радикалов.

Понятие о свободных радикалах как активных частицах цепных процессов базируется на представлениях о сущности гомеопольной (ковалентной) связи химических соединений, характеризующейся наличием обобществленной пары электронов.

Известно, что углеродный остаток жирных кислот окружен атомами водорода и поэтому имеет мало поверхностных электронов, доступных для прямой атаки действующих агентов. Поэтому удаление электрона из остатка жирной кислоты, т. е. первичный акт окисления, и заключается в разрыве ковалентной связи. При этом происходит отрыв от атома углерода углеводородной цепочки одного электрона вместе с атомом водорода.

В результате разрыва связи между атомами углерода и водорода путем разобщения электронов образуется структура, содержащая атом с неспаренным

электроном, которая и представляет собой свободный радикал. Наличие у частиц неспаренного электрона (свободной валентности) обуславливает их весьма высокую реакционную способность. Стремясь перейти в устойчивое валентнонасыщенное состояние, они и обуславливают протекание реакции, в результате которой эти радикалы непрерывно расходуются путем взаимодействия с кислородом и молекулами окисляемого субстрата, образуя одновременно новые свободные радикалы и атомы, которые в определенном порядке продолжают реакцию.

В итоге создается цепь превращений через свободные радикалы, т. е. цепное развитие процесса, при котором на один акт первичного зарождения приходится многократное число (иногда до 10^6 и больше) актов превращения субстрата.

Автоокисление липидов начинается с образования свободного радикала как первичного акта начала процесса. При этом для непосредственного акта зарождения первичных цепей и для скорости и особенностей механизма процесса автоокисления большое значение имеют состав и строение окисляемого субстрата, а также и некоторые внешние факторы (наличие кислорода, воздействие какой-либо формы энергии, наличие катализаторов или ингибиторов).

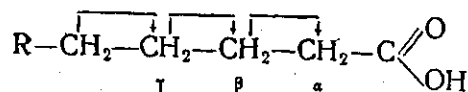
Свободные радикалы могут образоваться в результате разрыва наиболее слабой из ковалентных связей С—С или С—Н. Применительно к липидам реакция зарождения цепей целиком определяется прочностью С—Н связи входящих в них жирных кислот. При этом очевидно, что при идентичных внешних факторах воздействия на окисляемый субстрат скорость инициирования и развития процесса автоокисления обуславливается особенностями структуры и состава углеводородной цепочки жирных кислот липидов, т. е. энергией связи водорода в различных метиленовых группах. В то же время в состав липидов входят различные жирные кислоты как предельные, так и непредельные. В соответствии с этим очевидно, что как скорость инициирования, так и скорость развития процесса автоокисления различных липидов различны. А так как в пищевых жирах глицериды представлены обычно сложным набором входящих в них жирных кислот, то

можно предполагать, что последовательность их окислительных превращений будет различной.

Следует отметить, что в состав молекул подавляющего большинства липидов входят жирнокислотные остатки с неразветвленной углеводородной цепочкой в основном с четным числом атомов углерода.

Реакционная способность углеводородного радикала жирных кислот обуславливается «подвижностью» атомов водорода. Мерилом «подвижности» атомов водорода является энергия связи их с атомами углерода. Величина энергии связи C—H разных метиленовых групп углеводородного радикала жирных кислот неодинакова. Углеводородные радикалы высокомолекулярных насыщенных жирных кислот по своей реакционной способности сходны с предельными углеводородами. Подобно последним углеводородные радикалы насыщенных жирных кислот являются малореакционными и характеризуются в основном способностью к замещению атомов водорода другими атомами элементов или активными радикалами (металепсия). Однако в отличие от предельных углеводородов на реакционную способность углеводородных радикалов жирных кислот известное влияние оказывает наличие карбоксильной группы. Последняя оказывает электроноакцепторное действие в отношении близко расположенных к ней метиленовых групп.

В силу индукционного эффекта электронооттягивающего влияния карбоксильной группы ослабляется связь атомов водорода с углеродными атомами:



Это влияние (индукционный эффект) быстро ослабевает вдоль цепи (в приведенной выше формуле стрелки указывают направление индукционного смещения электронных пар), поэтому чем дальше метиленовая группа расположена от карбоксила, тем труднее протекает реакция замещения входящего в ее состав водорода.

В углеводородной цепочке непредельных жирных кислот наиболее высокой реакционной способностью обладают атомы водорода у α -углеродных атомов по

отношению к двойной связи, что обуславливается статическим эффектом сопряжения простых и двойных связей (δ , π -сопряжение). Последнее заметно сильнее электронооттягивающего влияния карбоксильной группы, а поэтому атом водорода, находящийся у α -углеродного атома (относительно двойной связи), обладает гораздо большей реакционной способностью по сравнению с атомами водорода, находящимися в α -положении по отношению к карбоксильной группе [29]. В соответствии с этим в углеводородных цепочках непредельных жирных кислот наиболее реакционноспособным является водород α -метиленовых групп, т. е. находящийся между или рядом с непредельными связями. В β -метиленовой группе это влияние уже меньше, а из-за быстрого ослабления индукционного эффекта по углеводородной цепи оно мало заметно на атомах водорода более отдаленных метиленовых групп. Обычно за пределами четвертого звена углеродной цепи (далее 6 Å) индукционный эффект уже почти не проявляется.

Таким образом, характер связи между атомами в молекулах жирных кислот хорошо известен, теоретически обоснована реакционная способность различных участков цепи, в то же время величины энергии углеродводородных связей в высокомолекулярных жирных кислотах экспериментально изучены еще недостаточно. В настоящее время имеется мало достоверных данных о величинах энергии C—H связей не только в отношении высокомолекулярных жирных кислот, но и для различных углеводородов вообще (не говоря уже о соответствующих данных для соединений, имеющих функциональные группы). Поэтому о порядке величин энергии отдельных связей между атомами в высокомолекулярных жирных кислотах приходится судить по данным, относящимся к низкомолекулярным жирным кислотам и отдельным насыщенным и ненасыщенным углеводородам. Наиболее полные данные по этому вопросу собраны в монографиях Н. Н. Семенова [30], Т. Котрелла [31] и др. [32].

Так, энергия разрыва первичной C—H связи у различных парафинов с длинной углеводородной цепочкой равна приблизительно 93 ккал/моль, вторичной — 89 ккал/моль и третичной 86 ккал/моль. В соответ-

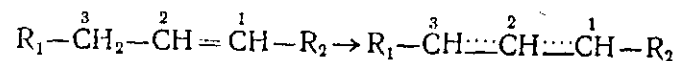
вии с вышеприведенными теоретическими представлениями и величинами энергии С—Н связей у неразветвленных парафинов, а следовательно, и у предельных жирнокислотных остатков липидов в процессе окисления разрыв последних практически и происходит только по вторичным связям. Это было экспериментально показано Прицковым [33] на примере окисления *n*-гептана и *n*-декана, при котором атаке подвергались равновероятно все вторичные С—Н связи. При этом в реакциях окисления насыщенных жирных кислот наиболее реакционным оказывается водород не метильных, а α -метиленовых групп, т. е. водород, стоящий в непосредственной близости к карбоксильной группе.

Значительно меньшей энергией связи характеризуются, а следовательно, и легче, чем в парафинах, разрываются С—Н связи у олефинов в α -положении к двойной связи. Так, энергия разрыва связи С—Н у α -углеродного атома пропилена равна 77 ккал/моль, что значительно ниже энергий разрыва С—Н связей для углеводородной цепочки предельных углеводов.

В соответствии с этим в липидах, содержащих в своем составе как предельные, так и непредельные жирные кислоты, наиболее легко подвергаются окислительной атаке, приводящей к образованию свободных радикалов, α -метиленовые группы по отношению к двойным связям.

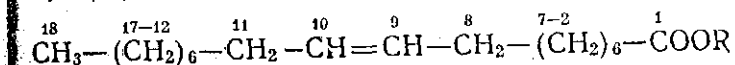
В основе объяснения образования свободных радикалов в липидах лежат представления, развиваемые Фармером.

Фармер с сотрудниками [34, 35] на основании исследования эфиров ненасыщенных жирных кислот пришел к выводу, что с отрывом атома Н от α -углеродного атома по отношению к двойной связи образуется единая сопряженная система из π -электронов двойной связи и неспаренного p -электрона по месту свободной валентности. Так, у моноолефина с отрывом атома Н образуется так называемое *аллильное сопряжение* с распределением свободной валентности между положениями I и 3:



В результате такого сопряжения активными положениями в углеводородной цепочке является не только положение 3, но и положение 1. Аналогично можно представить процесс отрыва атома водорода и от α -метиленовой группы, расположенной по другую сторону двойной связи. Таким образом, с отрывом атома Н двойная связь не разрывается. Процесс отрыва Н от олефина сопровождается лишь миграцией двойной связи.

Теория Фармера подтверждается экспериментальными данными [36, 37, 38]. В частности, установлено, что активные положения в углеводородной цепочке встречаются во всех четырех возможных активных положениях, а именно у 8, 9, 10 и 11-го углеродных атомов, а двойная связь соответственно в положении 9, 10, 10, 11; 8, 9:

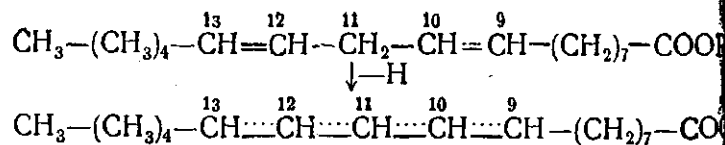


Возникновение таких систем, с точки зрения Фармера, можно объяснить следующим образом. При отрыве атома Н в положении 11 образуется сопряженная система из 11, 10 и 9 атомов, в результате чего реакция может с равной вероятностью протекать по положениям 11 и 9. При замещении 9-го углеродного атома двойная связь мигрирует из положения 9, 10 в положение 10, 11. Аналогично, при отрыве атома Н в положении 8 образуются изомеры с соответствующей группой у 8—10-го и 10-го углеродных атомов. При замещении по месту 10-го углеродного атома двойная связь мигрирует из положения 9, 10 в положение 9, 8.

Теория Фармера подтверждается и на примере выделения гидроперекисей из метилолеата и изучения их структуры [39].

Миграция двойной связи, приводящая к наблюдаемой на опыте изомеризации молекулы, характерна именно для свободного радикала олефина.

Процесс миграции двойных связей с образованием сопряженных систем подробно изучен и на примере эфиров линолевой кислоты. При этом в случае линолевой и линоленовой кислот отрыв атома водорода происходит от углеродного атома, расположенного между двойными связями:



Как следует из приведенной реакции, образуется сопряженная система из 5-ти углеродных атомов. Свободная валентность распределяется между 9 и 13-ми атомами углерода, с преимущественным замещением по 9 и 13-му углеродным атомам [36, 40]. В результате получают жирные кислоты с сопряженными, а не изолированными двойными связями. Последнее имело бы место при замещении по 11-му углеродному атому. Продукты же с сопряженными двойными связями термодинамически значительно более устойчивы. Убедительным доказательством образования продуктов с сопряженными двойными связями служит появление сильного поглощения в ультрафиолетовой области вблизи 230 нм.

Реакционная способность олефинов возрастает с ростом числа двойных связей в молекуле, что находится в прямом соответствии с представлениями Фармера о миграции двойной связи и образовании сопряженных систем в радикале олефина. Наглядное подтверждение этого получено [41] на примере окисления нескольких эфиров ненасыщенных жирных кислот с разным числом двойных связей. В частности установлено, что из четырех испытанных эфиров наибольшей скоростью окисления обладал метиларахидонат, затем этиллиноленеат, этиллинолеат и, наконец, этилолеат, т. е. *чем выше степень непредельности остатка жирной кислоты, тем больше скорость окисления.*

Следовательно, можно считать, что степень непредельности жира (например, величина йодного числа) не является показателем склонности жира к окислению. Более важным является природа входящих в состав жиров жирных кислот. Это наглядно подтверждено на примере сравнения скоростей окисления метилолеата и смеси метиллинолеата и метилстеарата, которые характеризовались идентичной величиной йодного числа [42]. Показано также, что скорость окисления смеси метиллинолеата и метилолеата в значи-

тельной степени зависит от количества в смеси метилового эфира линолевой кислоты [43].

Таким образом, наиболее лабильными в отношении автоокисления компонентами жиров являются непредельные жирные кислоты их глицеридов и жироподобных веществ. Но из этого не следует, что предельные жирные кислоты не подвергаются автоокислению.

В первых работах по изучению окисления предельных жирных кислот [44] установлено появление положительной салицилальдегидной реакции при нагревании примерно до 100°С или при освещении чистых каприловой, лауриновой, пальмитиновой и стеариновой кислот.

Несколько позднее [45] изучалось катализированное окисление насыщенных жирных кислот с применением сравнительно значительных количеств катализаторов (1% никельфталлоцианата и 20% щелочных мыл), а также в условиях высоких температур (от 100 до 120°С). Среди продуктов окисления обнаружены кетоны, а жирные кислоты имели меньшее число атомов по сравнению с исходными. В соответствии с этим авторы пришли к заключению, что основным механизмом окисления предельных жирных кислот является β-окисление.

Окисление стеариновой кислоты изучали при проведении процесса с применением катализатора — 0,05% стеарата марганца [46]. Имеются данные [47] и о процессе окисления метиловых эфиров масляной, лауриновой и стеариновой кислот при весьма высоких температурах (200°С). Среди продуктов окисления исследователи обнаружили альдегиды, щавелевую кислоту. В качестве первичного акта окисления они считают дегидрирование двух соседних метиленовых групп с образованием двойной связи, после чего дальнейший процесс окисления происходит по схеме окислительных превращений непредельных жирных кислот.

Наконец, весьма интересные данные были получены [48] по изучению окисления лауриновой и стеариновой кислот и их метиловых эфиров как при температуре 150°С, так и, что особенно интересно, в условиях комнатных температур.

Авторами цитируемых работ показано, что чистейшая, выкристаллизованная из метилового спирта и

дважды вакуумированная стеариновая кислота, характеризовавшаяся йодным числом 0,00 и величиной перекисного числа также 0,00, после хранения в комнатных условиях в течение семи месяцев характеризовалась величиной перекисного числа 0,12. В то же время менее очищенная кислота (дистиллированная один раз) за этот же период хранения достигла величины перекисного числа 1,04. Важным признаком окислительного превращения стеариновой кислоты являлся также и развившийся запах прогорклости.

На основании приведенных данных можно прийти к заключению, что так же, как и для непредельных жирных кислот, понятие спонтанного окисления (автоокисления) характерно и для предельных жирных кислот. Типичный признак окисления ненасыщенных жирных кислот — образование гидроперекисей — является характерным и для предельных кислот и их метиловых эфиров как при окислении в условиях высоких температур (120—150°С), так и при температурах 60° и 18—20°С. Однако в отличие от непредельных жирных кислот количество образующихся перекисей характеризуется незначительными, но вполне измеримыми величинами.

Показано [48], что автоокисление предельных жирных кислот (окисление без катализаторов, в условиях комнатных температур) происходит в результате взаимодействия с кислородом в одинаковой степени всех метиленовых групп углеводородных радикалов жирных кислот. Причем более высокомолекулярные жирные кислоты реагируют с кислородом более легко, чем средние и низкомолекулярные.

Таким образом, из изложенного следует, что по существу все жирные кислоты, входящие в состав жиров, способны реагировать с молекулярным кислородом в условиях обычных температур, т. е. подвергаться автоокислению. В то же время скорость автоокисления различных жирных кислот (или их остатков в составе липидов) резко зависит от строения жирной кислоты и, в частности, от степени ее непредельности. В качестве иллюстрации можно привести следующие данные по абсорбции кислорода при 100°С метилстеаратом: метилолеатом: метиллинолеатом: метилдлиннолеатом, равные соответственно 1:11:114:179 [42].

Резко отличающаяся сравнительная скорость автоокисления разных жирных кислот обусловлена различной реакционной способностью метиленовых групп углеводородных радикалов жирных кислот. В частности, на основании данных Болланда [49] и Батемана [50] относительная реактивность метилстеарата, метилолеата и метиллинолеата по отношению к пероксидному радикалу различна и обусловлена влиянием на энергию разрыва С—Н связи наличия в смежном положении двойной связи. Наглядно относительная реактивность и энергия разрыва С—Н связи различных остатков неразветвленных жирных кислот характеризуется следующими величинами:

$R-CH_2-R_1$ — относительная реактивность 1;
энергия разрыва
С—Н связи
90 ккал/моль

$R-\overset{\alpha}{CH_2}-CH=CH-R_1$ — относительная реактивность 100;
энергия разрыва
С—Н связи
80 ккал/моль

$R-\overset{\alpha}{CH}=CH-CH_2-CH=CH-R_1$ — относительная реактивность 1000;
энергия разрыва
С—Н связи
60 ккал/моль

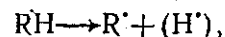
Как известно, автоокисление вообще, в том числе и автоокисление жиров, является процессом их «добровольного» взаимодействия с молекулярным кислородом. В связи с этим, помимо свойств автоокисляемого субстрата, на ход всего процесса автоокисления оказывают влияние и свойства молекулярного кислорода. Некоторые исследователи указывают в этом отношении на свойства молекулы кислорода как бирадикала ($\cdot\ddot{O}:\ddot{O}\cdot$). В то же время Н. Н. Семенов [30] отмечает, что молекула кислорода действительно, имея триплетное состояние, парамагнитна, т. е. отвечает физическому пониманию бирадикала; однако в химическом отношении она не проявляет бирадикальных свойств —

весьма инертна. Кажущаяся легкость вступления молекулы кислорода в реакцию автоокисления объясняется не активностью самой молекулы кислорода, а свойствами радикала RO_2^{\cdot} ; обеспечивающими развитие цепной реакции. Из этого можно предположить, что, следовательно, и в системах, где имеется легко-окисляемый субстрат и молекулярный кислород, для возникновения и развития цепных процессов необходим акт инициирования, т. е. по существу первоначальное образование нескольких свободных радикалов, которые весьма быстро соединятся с кислородом, образуя пероксидный радикал. Последний способен вступать в самые различные взаимодействия и подвергаться соответствующим превращениям, но основными являются те, которые обеспечивают цепь окислительных превращений молекул окисляемого субстрата.

Присоединение кислорода к окисляемой непредельной жирной кислоте или ее остатку в составе глицерида оказывает на нее изомеризирующее действие, подобно другим изомеризирующим агентам — таким, как двуокись азота, сера, селен, йод [51]. В свете этого оказываются понятными наблюдаемые [52, 53] превращения в процессе автоокисления непредельных жирных кислот, их превращения из цис- в транс-изомеры.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ АВТООКИСЛЕНИЯ

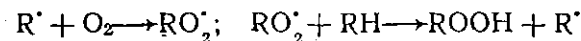
Инициирование, т. е. начало процесса автоокисления заключается в окислительном превращении одной-двух молекул окисляемого субстрата с образованием свободных радикалов. Общее выражение процесса инициирования может быть записано следующим образом:



где R — молекула непредельной или предельной жирной кислоты или ее остатка в молекуле глицерида;

H — атом водорода у α -метиленового атома углерода по отношению к двойной связи или атом водорода метиленовой группы (любой) при автоокислении предельных жирных кислот.

Дальнейшее развитие процесса автоокисления особенно в условиях достаточного количества кислорода, в том числе и инициирование цепей в процессе окислительных превращений, определяется скоростью накопления в системе промежуточных продуктов реакции — гидроперекисей. Эти превращения могут быть описаны следующими реакциями:



↑

Малая скорость зарождения цепей в начальный период, а следовательно, медленное накопление гидроперекисей и обуславливает наличие периодов индукции в реакциях автоокисления.

На скорость процесса зарождения цепей и на развитие цепного процесса автоокисления в целом большое влияние оказывает наличие достаточного количества кислорода. В то же время известно, что глицериды обладают высокой способностью растворять различные газы, в том числе и кислород. Так, установлено [54], что в условиях нормального давления в 100 мл свиного жира при 40°С растворяется 5 мл воздуха¹, 11,5 мл кислорода, около 100 мл углекислого газа, 6,6 мл азота или 5 мл водорода. По данным З. К. Лебедевой и М. А. Векуа [55], содержание растворенного воздуха в сыром подсолнечном масле колеблется от 6,4 до 8,8% по объему, в масле подсолнечном рафинированном — в зависимости от процесса обработки — от 2,4 до 20,8% по объему.

Энергия, необходимая для разрыва $C-H$ связи (образование свободного радикала), может поступать в окисляемый субстрат в виде тепла, света или ионизирующей радиации. Наибольшее значение применительно к условиям хранения пищевых жиров может иметь термическое инициирование. Общеизвестно также, что наиболее трудной в энергетическом отношении стадией является образование радикала, начинающего цепь. Действительно, для образования

¹ Состав сухого атмосферного воздуха, % по объему: азот — 78,09; кислород — 20,95; аргон — 0,932; углекислый газ — 0,03; неон — $1,8 \cdot 10^{-3}$; гелий — $4,6 \cdot 10^{-4}$; криптон — $1,1 \cdot 10^{-4}$; водород — $5 \cdot 10^{-5}$; окись азота — $5 \cdot 10^{-5}$; ксенон — $8 \cdot 10^{-6}$; озон — $2 \cdot 10^{-6}$; радон — $6 \cdot 10^{-5}$.

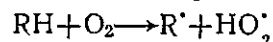
углеводородного радикала, т. е. разрыва связи C—H (схематично: $RH \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$) требуется затрата энергии порядка 70—100 ккал/моль.

Зарождение цепей в системе, имеющей растворенный кислород (RH, O_2), происходит при взаимодействии исходной молекулы углеводорода (липида) с молекулой кислорода. Участие кислорода в акте образования свободных радикалов обуславливает резкое снижение требуемой на реакцию энергии. В частности, Н. М. Эмануэль и Ю. Н. Лясковская [56] указывают, что образование радикала по бимолекулярной реакции между RH и O_2 ($RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$) на 47 ккал/моль

меньше, чем при образовании радикала по реакции $RH \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$. Однако необходимо указать, что до конца истинный механизм инициирования первичных цепных реакций жиров и углеводов до настоящего времени остается в значительной степени гипотетическим, и обычно эта стадия окислительных превращений описывается как «продуцирование свободных радикалов R^{\cdot} и RO_2^{\cdot} », или путем схематических уравнений

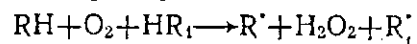
[49, 50, 57] и др.

Но все же наиболее общепризнанным механизмом образования свободных радикалов как в газообразных реакциях [58], так и при окислении углеводов в жидкой фазе [59], и, наконец, применительно к автоокислению жиров [56] является реакция:



Такой механизм зарождения цепей на примере этиллинолеата подтвержден и экспериментально — наличием зависимости скорости инициирования от давления кислорода при малых скоростях превращения [60].

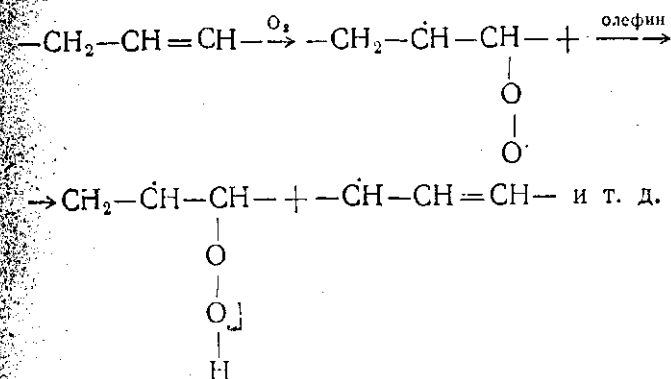
Для жидкофазного автоокисления, которое характеризуется высокой концентрацией окисляемого субстрата, где тримолекулярные столкновения практически столь же часты, как и бимолекулярные, образование свободных радикалов может происходить и в результате тримолекулярной реакции [61, 62]:



Эта реакция требует значительно меньше энергии, чем бимолекулярная реакция, и поэтому может играть

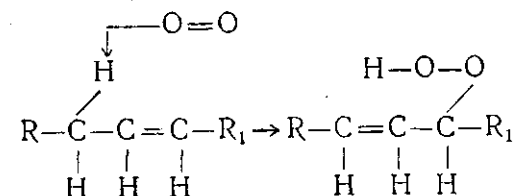
большую роль при автоокислении соединений, содержащих слабые C—H связи. Необходимо отметить, что наличие H_2O_2 среди водорастворимых продуктов автоокисления линолевой и линоленовой кислот показано экспериментально [63].

При наличии в системе кислорода возможны и другие механизмы зарождения цепей. Так, Фармер [64] для олефиновых углеводов обсуждает вопрос о возможности инициирования цепей за счет первоначального присоединения кислорода по двойным связям олефина с последующим развитием цепного процесса:



Следовательно, по представлениям Фармера, первичным радикалом зарождения цепей является перекисный радикал.

Кроме рассмотренных механизмов термического инициирования автоокисления ненасыщенных соединений, предложен также механизм зарождения цепей путем прямого присоединения кислорода к молекуле окисляемого субстрата с образованием гидропероксида и последующим их распадом на радикалы [40, 65]. Схематически первичный акт этого процесса можно представить следующим образом:

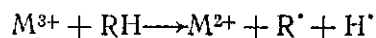


Целый ряд исследователей допускает, что кислород может присоединяться и непосредственно к двойной связи с образованием циклических перекисей [50, 66, 67]. Однако более вероятно, что эти циклические перекиси являются продуктом изомеризации гидроперекисей [68]. Обычно циклические перекиси образуются при повышенных температурах.

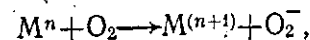
Участие ионов переходных металлов в инициировании цепных реакций автоокисления. Выше было уже отмечено, что несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию непосредственных актов зарождения первичных радикалов, т. е. инициирования цепей, последнее все же по существу остается гипотетическим. Поэтому работы в направлении установления механизма первичного акта зарождения радикалов остаются актуальными. Интересными в этом отношении являются исследования Ури с сотрудниками [69, 70], развиваемые в последние годы. В частности, на основании термодинамических представлений Ури не смог признать окончательно установленным рассмотренные выше представления о механизме инициирования цепей путем непосредственного взаимодействия молекулярного кислорода с автоокисляемой молекулой субстрата и развивает представление о том, что автоокисление липидов по существу является металлониницированной реакцией [69, 70]. При этом также имеется в виду, что обычно встречающиеся жиры вряд ли вообще возможны без наличия в них хотя бы следов примесей металлов.

Наиболее четко, опираясь на кинетические данные, свою гипотезу Ури развил в совместной работе с Хиттоном [71]. В частности, Ури и Хитон считают, что начальная атака молекулярным кислородом требует наличия следов тяжелых металлов (М) как катализаторов серии электрон-переносных реакций.

Цитируемые авторы допускают, что металлы в высшей валентности могут зарождать радикалы, взаимодействуя непосредственно по реакции:

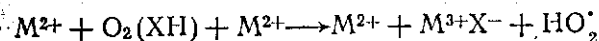


Допускается образование и нон-радикала $O_2^{\cdot-}$ по реакции:

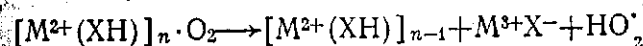


е. ионами металлов, присутствующих в форме, в которой они легко окисляемы до более высокой валентности за счет передачи электрона (например, Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+}).

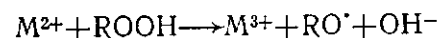
Последней реакции может предшествовать образование комплексов между катализатором, субстратом (в растворе) и кислородом по схеме:



В условиях повышенных концентраций катализатора Ури и Хитон допускают образование комплексов катализатора и возникновение инициирующего радикала HO_2^{\cdot} , в этом случае реакция представляется следующим образом:



Эти исследователи также полагают, что инициирование через распад гидроперекисей в начальных стадиях автоокисления также включает катализ тяжелыми металлами, например, по реакции:



Гипотезу Ури и Хитона поддерживает Ингольд [72], приводя ряд доказательств, основанных уже не на липидах, а на других органических веществах как окисляемых субстратов.

Прайвет и Блэнк [73] считают, что автоокисление полиненасыщенных липидов инициируется точно не известной еще реакцией, которая протекает в процессе индукционного периода и предшествует образованию относительно стабильных гидроперекисей. Негидропероксидные продукты этой реакции инициирования не были авторами идентифицированы, но их наличие в процессе индукционного периода окисления метиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот доказывается избирательным поглощением при 232 мμ и тонкослойной хроматографией.

Этими исследованиями также показано, что α-токоферол не ингибирует эту реакцию инициирования и

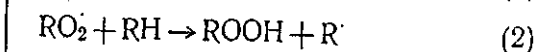
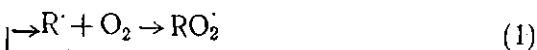
что нестабильность липидов (на примере их метиловых эфиров) связана с наличием проокислительных веществ, образующихся в результате этой реакции. Выделение проокислительно действующих веществ и тем самым доказательство их наличия производилось пропусканием препарата через колонку с кремниевой кислотой, с последующим двукратным осаждением с мочевиной из метилового спирта и дистилляцией под вакуумом. Обработанный таким образом метиллинолеат обладал весьма длительным, не характерным для него индукционным периодом при 40°C равным 19 ч, характеризовавшимся отсутствием практически измеримых количеств поглощения кислорода.

Следует заметить, что хотя Прайвет и Блэнк считают, что реакция, инициирующая автоокисление липидов, не обязательно включает взаимодействие с металлами, они вместе с тем допускают, что такая реакция может катализироваться некоторыми тяжелыми металлами, присутствующими в достаточном количестве.

В реальных липидных системах всегда могут присутствовать некоторые количества ионов переходных металлов. Поэтому можно считать весьма вероятным, что последние (особенно в восстановленном состоянии) участвуют в реакциях инициирования автоокисления липидов путем непосредственного взаимодействия их с молекулами автоокисляемого субстрата.

РАЗВИТИЕ ЦЕПИ АУТООКИСЛЕНИЯ

Считается, что в системах с наличием кислорода основными реакциями, составляющими стадию развития цепи, являются следующие:



Иными словами, образовавшийся в системе в результате процессов инициирования свободный радикал R^{\cdot} или RO_2^{\cdot} начинает цепь окислительных пре-

вращений, представляющих собой чередование реакций (1) и (2). Эти реакции протекают с различной скоростью. Особенно быстро и практически без энергии активации происходит взаимодействие радикала R^{\cdot} с молекулой кислорода. Незначительной энергией активации характеризуется и реакция радикалов с молекулами различных веществ. В частности, известно, что энергия активации этих реакций за очень небольшим исключением не превышает 10 ккал/моль, в то время как энергия активации взаимодействия между молекулами измеряется несколькими десятками ккал/моль. В соответствии с этим и вышеприведенная реакция взаимодействия радикала RO_2^{\cdot} с молекулой окисляемого субстрата RH характеризуется энергией активации порядка 4—12 ккал/моль. Применительно к автоокислению жиров эта реакция по существу является процессом отрыва атома водорода по месту α -метиленовой группы по отношению к двойной связи остатков непредельных жирных кислот в составе глицеридов. В результате этой реакции образуется первичный промежуточный продукт — гидроперекись и новый свободный радикал, который в условиях наличия кислорода очень быстро взаимодействует с молекулой кислорода, образуя перекисный радикал. Из этого следует, что ведущим в цепи окисления является перекисный радикал RO_2^{\cdot} . Следовательно, до тех пор пока идет активный процесс автоокисления в системе всегда будет в определенной концентрации и радикал RO_2^{\cdot} . В соответствии с этим Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов и З. К. Майзус [59] указывают, что с современной точки зрения основное положение перекисной теории окисления должно быть сформулировано так: *единственный первичный промежуточный (лабильный) продукт окисления углеводов (а следовательно, и липидов) — перекисный радикал; все первичные молекулярные продукты образуются в результате дальнейших превращений перекисного радикала.*

Важным вопросом для развития радикальной реакции является стабильность радикалов, ведущих цепь окисления, т. е. их способность к длительному

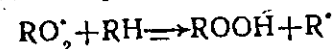
существованию. Последнее обуславливается химической активностью радикалов и их подвижностью.

Так, если свободные радикалы простого строения (в частности, свободные атомы) вследствие их большой химической активности способны к длительному существованию только в условиях высокой температуры, интенсивного облучения или низких давлений, то известно, что большое число сложных радикалов стабильны в обычных условиях (комнатная температура). К их числу относятся, например, сложные радикалы ароматического строения в растворах соответствующих соединений и находящиеся в равновесии с исходными молекулами, в большей или меньшей степени сдвинутом в сторону образования свободных радикалов. В настоящее время известно большое число сложных свободных радикалов, включенных в твердые материалы (например, в полимеры), стабильных при комнатной температуре вследствие их малой подвижности. Благодаря ничтожной подвижности при низких температурах к длительному существованию способны и простые свободные радикалы, и атомы, образующиеся при облучении твердых тел ультрафиолетовым светом, бета- и гамма-лучами при температуре жидкого гелия, водорода или азота («замороженные» радикалы).

Молекулы глицеридов имеют относительно высокий молекулярный вес, по своим физическим свойствам при комнатной температуре являются вязкими жидкостями, полутвердыми или твердыми веществами. Ввиду этого можно признать, что радикалы липидов являются сложными высокомолекулярными радикалами, малоподвижными при температурах порядка 15—20°С. В соответствии с этим можно полагать, что они являются достаточно стабильными.

Снижение температуры липидов обуславливает резкое повышение их вязкости (плотности) и в то же время понижает скорость зарождения радикалов. Вследствие изменения агрегатного состояния окисляемых липидов в сторону приобретения большей вязкости или твердости резко должна изменяться и подвижность радикалов. Все это в конечном счете оказывает влияние на скорость развития радикальной цепи. Однако, как показано Н. М. Эмануэлем с со-

трудниками [74], затвердевание жира в результате снижения его температуры не приводит к изменению механизма окисления. Это следовало из показанного при совпадении величин энергий активаций процесса окисления жира при различном агрегатном состоянии окисляемого субстрата. Поэтому наиболее значимой реакцией, по существу и обуславливающей скорость развития процесса автоокисления липидов, является реакция взаимодействия пероксидного радикала RO_2^{\cdot} с молекулами субстрата путем отрыва от последних атома водорода с образованием гидроперекиси:

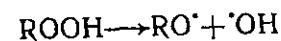


В соответствии с этим при автоокислении по мере развития процесса происходит накопление гидроперекисей. При этом как только в системе накапливается определенное количество гидроперекисей, скорость и характер окислительных превращений существенно меняются.

ВЫРОЖДЕННОЕ РАЗВЕТВЛЕНИЕ ЦЕПИ АВТООКИСЛЕНИЯ

Накопление гидроперекисей в автоокисляющихся жирах приводит к ускорению процесса (автокатализ). Механизм влияния, которое оказывают образующиеся гидроперекиси на развитие цепных реакций автоокисления, следует из созданной Н. Н. Семеновым теории разветвленных цепных реакций и, в частности, цепных процессов с вырожденным разветвлением.

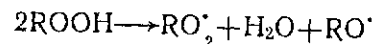
Вырожденно-разветвленный характер процесса автоокисления вообще, в том числе и жиров, обуславливается процессом распада молекулы гидроперекиси с разрывом связи $O-O$ и образованием двух свободных радикалов. Энергия активации этой реакции равна 30—35 ккал/моль. Схематически указанная реакция записывается следующим образом:



Как следует из реакции, она приводит к зарождению новых цепей [30, 75], а следовательно, к разветвлению цепи, в результате которой был образован

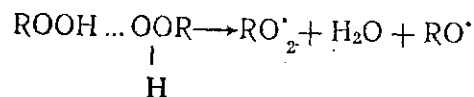
ведущий цепь перекисный радикал. Скорость разветвления цепи прямо пропорциональна концентрации гидроперекиси [76]. Именно этой реакцией и обусловлено автокаталитическое ускорение, наблюдаемое в процессах автоокисления (самоокисления) липидов.

При исследовании распада гидроперекисей, которые являются первичными продуктами окисления большинства органических и многих неорганических соединений, установлено, что при достаточно больших концентрациях гидроперекиси и благоприятно расположенных гидропероксидных группировках распад ее подчиняется кинетическому уравнению [77] реакции второго порядка и происходит, по-видимому, по схеме:



Именно такой механизм распада гидроперекисей отмечался целым рядом исследователей при окислении различных веществ, в том числе этилленолеата [78].

Предполагается [79], что в этой реакции участвует димер гидроперекиси:

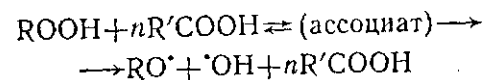


Ассоциация гидроперекисей в димеры за счет водородных связей ослабляет связи OH и O—O и тем самым уменьшает энергию распада димера на радикалы. Этой реакции благоприятствует большая концентрация гидроперекисей. Последнее экспериментально доказано Батеманом [50]. Батеман показал, что добавление к окисляемому углеводороду веществ, способных ассоциироваться с гидроперекисями и тем самым разрывать водородные связи между молекулами гидроперекисей, приводит к замене бимолекулярного распада на мономолекулярный.

Бимолекулярная реакция распада гидроперекисей энергетически более выгодна, чем мономолекулярная. Тепловой эффект этой реакции составляет 7 ккал/моль по сравнению с 35 ккал/моль, необходи-

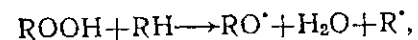
мых для мономолекулярного распада гидроперекиси [59].

Распад гидроперекисей облегчается также в присутствии некоторых веществ, способных ассоциировать с молекулами гидроперекисей за счет водородных связей, например спиртов [59], органических кислот [80] и др. Это явление подробно исследовано Н. М. Эмануэлем с сотрудниками [81] на примере реакции распада гидроперекиси *n*-декана в присутствии капроновой кислоты. Предполагается, что схема распада имеет вид:



Было показано, что координационное число ассоциата *n*, т. е. число молекул кислоты в комплексе с гидроперекисью равно двум; были также определены константы равновесия и константы распада комплекса на радикалы, причем энергия активации распада гидроперекиси в ассоциате (16,1 ккал/моль) значительно меньше энергии активации распада гидроперекиси в отсутствие кислоты (23,8 ккал/моль). Все эти факты свидетельствуют об участии водородной связи в элементарных актах распада гидроперекисей на радикалы.

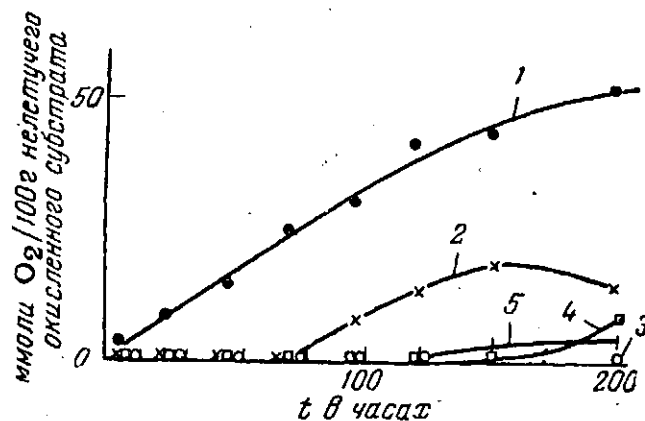
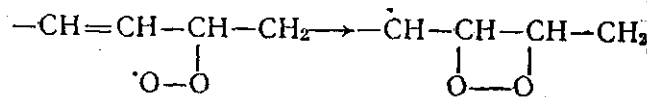
Наконец, имеются данные [82], которые указывают, что гидроперекись может распадаться и в результате реакции с молекулами автоокисляемого субстрата по уравнению:



т. е. реакция бимолекулярная. Возможность такого механизма обуславливается главным образом эндотермичностью этой реакции (15 ккал/моль).

Таким образом, как только в системе появляется определенное количество гидроперекисей, механизм зарождения цепей и развитие реакции существенным образом меняются [66]. Так, по данным Н. М. Эмануэля с сотрудниками [75], скорость зарождения цепи за счет радикалов, возникающих при распаде гидроперекисей (по реакциям вырожденного разветвления), при концентрации последних 10^{-6} моль/л, пре-

Очевидно, что образовавшийся свободный радикал $\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CHO}$, условно обозначен как R'_{A}) может вступать во взаимодействие с молекулой кислорода или молекулами жирных кислот, обуславливая накопление в системе различных кислородсодержащих производных:



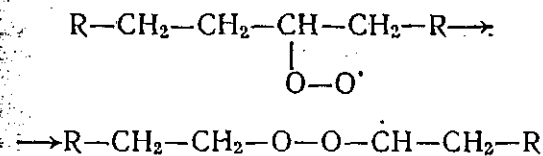
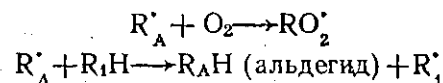
1 — перекисный кислород; 2 — карбонильный кислород; 3 — гидроксильный кислород; 4 — оксирановый кислород; 5 — карбоксильный кислород [56]

$$\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \left\{ \begin{array}{l} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \text{O---} \end{array} \right. \rightarrow \text{---CH---CHO} + \\ \text{O---} \\ \text{O---} \\ \text{+---CH}_2\text{---CHO,} \end{array}$$

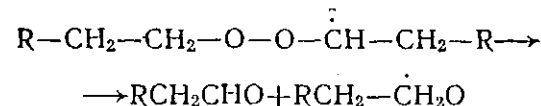
т. е. образуются два альдегида с молекулярным весом значительно меньшим исходной молекулы глицида (или жирной кислоты).

$$\begin{aligned} R_A^\cdot + O_2 &\longrightarrow RO_2^\cdot \\ R_A^\cdot + R_1H &\longrightarrow R_AH \text{ (альдегид)} + R_1^\cdot \end{aligned}$$

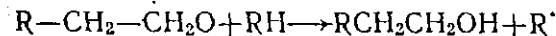
Допускается также, что перекисные радикалы RO_2^\cdot при некоторых условиях могут изомеризоваться, производя нестойкую диалкилперекись, имеющую валентноненасыщенный атом углерода:



Вследствие нестойкости диалкилперекиси может легко разлагаться по схеме:

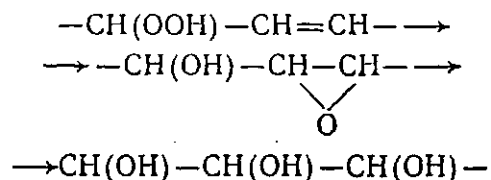


При этом образуется молекула альдегида и алкоксильный свободный радикал. Последний в результате взаимодействия с молекулами глицеридов может превращаться в соответствующий первичный спирт:

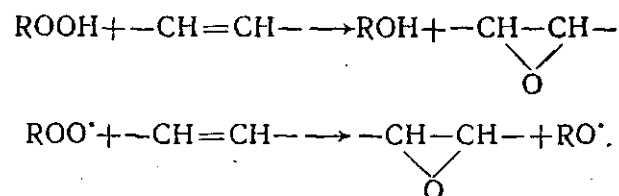


Одной из первых работ по изучению превращений гидроперекисей является работа Фармера [64]. В частности, доказано, что процесс распада гидроперекисей в кислой среде характеризуется образованием триоксисоединений по следующему механизму (проме-

жutoчное образование эпоксисоединений не доказано):

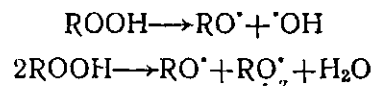


Образование эпоксидов допускается и за счет протекания реакции гидроперекисей или перекисных радикалов с исходными олефинами:

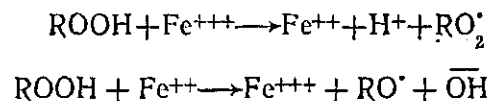


Аналогичный механизм образования соединений с гидроксильными и эпоксидными группами предполагается и Дьюеном [93].

Однако можно считать, что, по существу, общепризнанными путями распада гидроперекисей являются следующие:



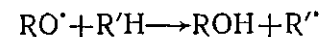
В присутствии ионов металлов переменной валентности, например железа, распад гидроперекисей происходит следующим образом:



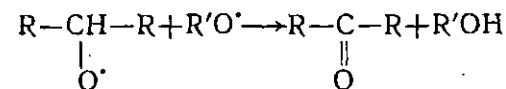
В результате распада гидроперекисей в системе накапливаются различные радикалы — алкоксильный (RO^\bullet), пероксидный (RO_2^\bullet) и гидроксильный ($\text{}^\bullet\text{OH}$). Пути превращения этих радикалов с точки зрения

развития цепного механизма реакции нами были уже рассмотрены, однако в тех разделах не уделялось внимания продуктам окисления, которые могут при этом образоваться.

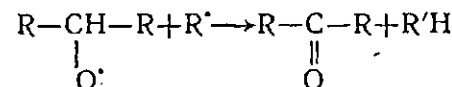
В настоящее время предложено несколько реакций превращения алкоксильного радикала RO^\bullet . Так, отщепление радикалом водородного атома и других молекул может привести к образованию спиртов и новых свободных алкильных радикалов R^\bullet по схеме:



Взаимодействие двух алкоксильных радикалов также может привести к образованию спирта, но и одновременно в системе образуется кетон:

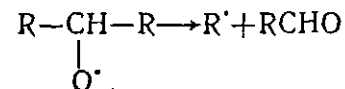


Взаимодействие алкоксильного радикала с алкильным также приводит к накоплению в системе кетонов по схеме:



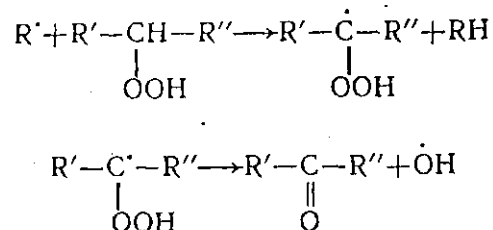
Экспериментальные доказательства в подтверждение вышеприведенных реакций, и в частности образование спиртов, были получены Кнайтом с сотрудниками [91], Фэнселом и Скеллоном [94], Кингом [95] и др. Образование ненасыщенных кетонов было продемонстрировано Эллисом [96] и Кингом [95].

Допускается, что в результате цепного расщепления алкоксильного радикала возможно образование альдегидов:



Н. М. Эмануэль [56], поддерживая схему реакции образования спирта как результат акта вырожденного разветвления, считает, что образование кетона

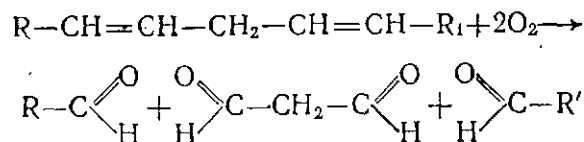
может происходить и непосредственно из гидроперекиси по реакции:



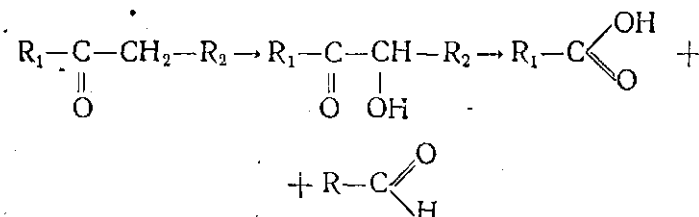
Как следует из приведенной схемы, в процессе образования кетона в системе могут продуцироваться и гидроксильные радикалы.

Большое число экспериментальных работ, выполненных различными исследователями, показывает, что в окисленных жирах происходит накопление альдегидов. При этом установлено, что в процессе окисления жиров продуцируются самые различные альдегиды, в том числе предельные и непредельные, высокомолекулярные и низкомолекулярные, растворимые и нерастворимые в водной среде, летучие и нелетучие. В соответствии с многообразием образующихся альдегидов предлагаются и различные механизмы их образования.

Выше нами уже были приведены некоторые из предлагаемых механизмов радикальных реакций, в результате которых могут образовываться альдегиды. Наряду с реакциями, в которых участвуют свободные радикалы, вполне возможны превращения и не по радикальному механизму, в результате которых в свою очередь в системе могут накапливаться альдегиды. Так, образование моно- и диальдегидов, и в частности малонового диальдегида, может быть схематично описано следующей реакцией:

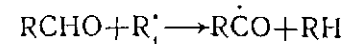
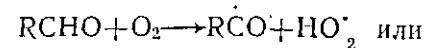


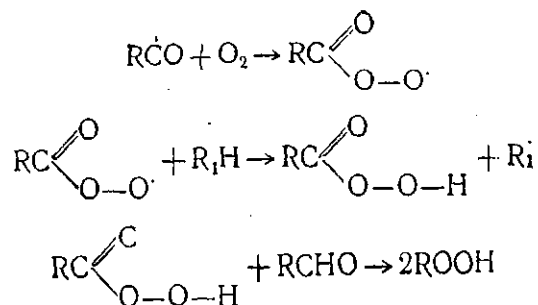
Альдегиды могут образовываться и из кетонів путем их окисления до α-кетогидроперекиси, распадающейся в дальнейшем с образованием альдегида и кислоты:



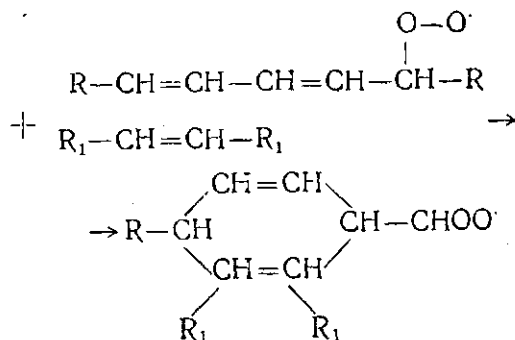
Альдегиды являются неустойчивыми соединениями и подвержены дальнейшим превращениям. Многие из насыщенных альдегидов содержат активные метиленовые группы, а поэтому могут претерпевать дальнейшие окислительные превращения. Альдегиды подвержены также реакциям полимеризации и конденсации. Таким образом, накопление свободных альдегидов и глицероальдегидов в автоокислительных жирах не может достигать значительных количеств. Однако и с учетом этого они все же являются основными вторичными продуктами автоокисления жиров, ответственными за изменение их вкуса и запаха. Некоторые из них, например 2,4 декадиеналь [97], имеют вкусовые пороги менее, чем одна весовая часть на миллиард.

При окислении в жирах накапливаются и различные карбоксилсодержащие соединения, в том числе и низкомолекулярные кислоты — муравьиная, уксусная, масляная, капроновая, энантовая и др. При этом имеются данные [98], которые показывают, что образование кислот возможно путем окисления кетонів. В то же время Б. Н. Тютюнников [92] считает, что кислоты образуются главным образом в результате окисления альдегидов в порядке свободнорадикальной цепной реакции:





Выше было показано, что в процессе окисления высоконепредельных жирных кислот имеет место конъюгирование двойных связей. В то же время известно, что соединения с сопряженными двойными связями склонны к реакциям полимеризации. Этой реакцией можно объяснить отмечаемое накопление в окисляемых жирах высокомолекулярных полимерных продуктов:



Таким образом, в процессе автоокисления в жирах образуются и накапливаются продукты распада и сложных превращений их глицеридов и сопутствующих им веществ. В итоге происходит не только приобретение жирами неприятных привкусов и запахов (прогоркание), но и заметное снижение их биологической ценности.

Скорость процесса автоокисления, а также в некоторой степени и избирательность накопления в жирах различных вторичных продуктов окисления в значительной степени зависят от факторов, воздей-

ствующих на этот процесс. В свою очередь последние могут оказывать как каталитическое, так и ингибирующее действие на процесс автоокисления жиров.

ФАКТОРЫ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ АВТООКИСЛЕНИЯ ЖИРОВ

На скорость и степень окислительных превращений жиров могут оказывать воздействие различные факторы как катализирующие, так и ингибирующие процесс автоокисления. Скорость автоокисления зависит от особенностей жирнокислотного состава жиров, что подробно было рассмотрено выше. На скорость окисления оказывают влияние содержащиеся в жирах ионы и соединения переходных металлов, а также естественно находящиеся в жирах про- и антиоксиданты. Каталитическое воздействие на автоокисление оказывают повышенные температуры, лучистая энергия. Наконец, скорость автоокисления зависит также и от парциального давления кислорода в среде, окружающей жир, а также от физического состояния последнего.

Влияние на процесс автоокисления свободных жирных кислот

В жирах всегда может быть некоторое количество свободных жирных кислот. Влияние последних на процесс автоокисления, по всей вероятности, зависит от химической природы жирных кислот. Так, имеются данные [99] о том, что свободные жирные кислоты оказывают каталитическое влияние на процесс автоокисления. При этом высказывается суждение о том, что катализ обусловлен ускорением свободными жирными кислотами распада гидроперекисей на радикалы. Однако можно полагать, что не все жирные кислоты оказывают каталитическое воздействие на окисление жиров. Влияние жирных кислот зависит от их состояния, а также от наличия в жирах антиоксидантов. Действительно имеются данные [100], указывающие на то, что при наличии в растительных маслах фенольных антиоксидантов олеиновая кислота проявляет выраженное синергетическое действие. Полагают, что синергетическое взаимодействие олеино-

вой кислоты обусловлено наличием двойной связи в карбоксильной группы. Непосредственный акт синергизма связывают с образованием гидроперекисей олеиновой кислоты и переносом ими атома водорода на окисленный антиоксидант. Следует заметить, что непредельные жирные кислоты окисляются со скоростью примерно в два раза большей по сравнению со скоростью окисления их эфиров [101].

Влияние на процесс автоокисления количества кислорода в окружающей среде

Зависимость скорости автоокисления жиров от количества (точнее, парциального давления) кислорода в окружающей среде очевидна.

Действительно, если зарождение цепей происходит главным образом по реакции $RH + O_2$, то скорость инициирования должна зависеть от давления кислорода. Наличие этой зависимости при малых степенях превращения установлено в процессе окисления этиллинолеата [102]. В частности, было найдено, что при низких давлениях кислорода (до 200 мм рт. ст.) скорость окисления примерно пропорциональна давлению. Но при более высоких давлениях скорость окисления не зависела от давления. Во всяком случае, скорость окисления этиллинолеата при 45°С оказалась независимой при давлении, приближающемся к парциальному давлению кислорода в атмосфере. Однако следует заметить, что область давления, в которой еще наблюдается отчетливая зависимость скорости окисления от парциального давления кислорода, может изменяться в широких пределах при окислении различных соединений [103].

Влияние температуры на процесс автоокисления

Общеизвестно влияние температуры на скорость химических реакций. На примере окисления метиллинолеата показано [104], что при повышении температуры увеличивается количество образующихся перекисных соединений. Повышенные температуры [105], особенно 40—45°С и выше, резко увеличивают скорость распада гидроперекисей.

Известно, что распад гидроперекисей на свободные радикалы обуславливает автокатализ окисления жиров. Поэтому понятен общепризнанный факт, что повышение температуры автоокисляемого субстрата приводит к несколько большему ускорению реакций, чем это наблюдается в большинстве химических реакций при адекватном изменении температуры.

Физическое состояние жиров как фактор, воздействующий на скорость автоокисления

Известно, что чем больше поверхность контакта жиров с воздухом (кислородом) при прочих равных условиях, тем выше скорость автоокисления. Последняя также в значительной степени зависит от толщины окисляемого субстрата. Максимальная скорость автоокисления [106] достигается при мономолекулярном слое автоокисляемого жира. При больших толщинах скорость процесса автоокисления лимитируется скоростью диффузии кислорода. Скорость автоокисления диспергированных жиров (эмульсий, суспензий) значительно зависит от степени их дисперсности, а следовательно, от суммарной площади раздела фаз.

Большинство работ по исследованию процесса автоокисления жиров проведено при повышенных температурах (до 100°С), а следовательно, жиры были, как правило, в жидком состоянии. Имеются данные по изучению окисления аналогичных жиров в условиях повышенных температур, а также и пониженных температур, при которых испытываемые жиры находились в твердом состоянии [59, 74]. Снижение температуры обуславливает и понижение скорости процесса автоокисления. При снижении температуры до значений, при которых жир переходит в твердое состояние, в свою очередь снижается скорость окисления. Однако основные закономерности, наблюдаемые при окислении жидкого (расплавленного) жира, являются аналогичными и для жира в твердом состоянии. Это со всей очевидностью следует из того, что изменение агрегатного состояния жира не влияет на энергию активации процесса его окисления.

Влияние на процесс автоокисления ионов переходных металлов

Этому вопросу посвящено очень большое количество работ. Общепринято считать, что как ионы, так и различные соединения переходных металлов оказывают, как правило, каталитическое воздействие на автоокисление жиров.

Выше нами был рассмотрен вопрос об иницировании цепных радикальных процессов ионами переходных металлов. Не исключено и ингибирующее действие ионов переходных металлов и их соединений с некоторыми веществами.

Об относительно высокой каталитической активности ионов переходных металлов можно судить по тем минимальным количествам последних, которые необходимы для заметного ускорения процесса. На примере такого переходного металла, как железо, это может быть иллюстрировано следующим образом.

Так, каталитическое воздействие железопорфириновых комплексов проявляется при концентрации одной части катализатора на 100 миллионов частей окисляемой линолевой кислоты [107] или ее метиловых эфиров [108]. В аналогичном соотношении проявляется свои каталитические свойства железо и в виде различных солей, будучи растворенных в водной фазе, контактирующей с жиром [109].

Наглядно влияние наличия следов некоторых металлов на стойкость масла к окислению показано в табл. 4 [110].

Таблица 4

Влияние наличия следов металлов на стойкость масла к окислению		
Наименование металла	Количество ионов металла (мг/кг), снижающее устойчивость масла	
	до 20%	до 50%
Медь	0,05	0,2
Железо	0,20	1,00
Марганец	0,35	1,60
Никель	2,10	4,50

Из приведенных данных следует, что присутствие в жирах 0,20—1,0 мг/кг железа снижает стойкость масла к окислению на 20—50%. Для снижения стойкости масла на такую же величину меди необходимо всего 0,05—0,2 мг/кг.

Механизм катализа окисления жиров ионами переходных металлов и их соединениями еще до конца не выяснен, хотя и является общепризнанным, что по своей сущности он заключается в протекании электроно-обменных реакций. Значительная часть исследователей считают, что металлы-катализаторы действуют в основном в ионной форме. В соответствии с этим даже в отношении ковалентных соединений, каковыми считаются соли металлов с органическими кислотами, все более признается, что металло-карбоксильная связь в некоторых случаях имеет заметный ионный характер [111].

Известно, что ионы переходных металлов обладают неспаренным электроном, т. е. являются по существу радикалами. Но свойства радикалов у них выражены в слабой степени, и поэтому они могут существовать в растворах в больших концентрациях [28]. Однако ион-радикал переходного металла может передать или отнять электрон от какой-либо валентно-насыщенной частицы и образовать таким образом активный свободный радикал или ион-радикал. Процессы перехода электрона между ионом переменной валентности и молекулой окислителя или восстановителя являются сравнительно легкими процессами, протекающими с достаточно большими скоростями [112].

Металлы-катализаторы могут оказать различное воздействие на процесс автоокисления жиров: на скорость иницирования цепного процесса автоокисления путем прямой реакции между катализатором и молекулой окисляемого субстрата; на стадии развития цепной реакции окисления могут вызвать распад гидроперекисей на свободные радикалы и тем самым весьма сильно катализировать весь ход реакции автоокисления; наконец, могут обуславливать обрыв цепей и таким образом подавлять автоокисление жиров.

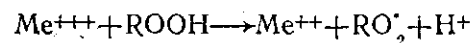
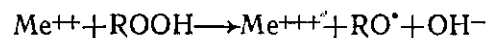
До последнего времени при рассмотрении каталитического воздействия ионов переменной валентности

и содержащих их соединений на окисление жиров (как, впрочем, и других веществ) основное внимание уделялось их взаимодействию с перекисными соединениями (гидроперекисями) — основными промежуточными продуктами автоокисления.

Выше нами уже указывалось, что в отсутствие металлов-катализаторов распад гидропероксидов происходит по моно- или бимолекулярной реакции, обуславливая в каждом случае появление в системе дополнительного количества радикалов.

Не изменяя по существу основного акта автокатализа гидроперекисями, а именно их распад на свободные радикалы, ионы переходных металлов и их соединения значительно ускоряют автоокисление. Влияние ионов переходных металлов на гидроперекисные липиды было изучено на примере окисления метиловых эфиров жирных кислот [113].

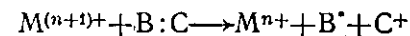
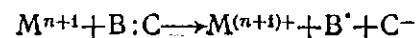
В настоящее время [112, 56] механизм взаимодействия ионов переходных металлов с гидроперекисями представляется как электроно-обменные реакции, в результате которых происходит распад последних с образованием свободных радикалов по схеме:



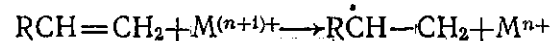
Хотя в литературе и имеются указания о том, что металлы-катализаторы могут реагировать только с гидроперекисями, все же можно считать доказанным, что металлы могут инициировать цепные реакции непосредственно путем взаимодействия с молекулами окисляемого субстрата.

Действительно, имеется значительное число работ, выполненных с различными автоокисляемыми субстратами как в полярных [114], так и в неполярных системах, в которых наглядно наблюдалось, что окисление начиналось как раз в тот момент, когда катализатор появлялся в своей высшей валентности.

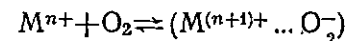
Обычно перенос электрона между металлом-катализатором и молекулой окисляемого субстрата ($\text{B}:\text{C}$) должен привести к образованию свободного радикала или атома по схеме:



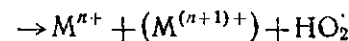
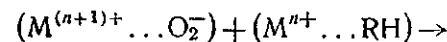
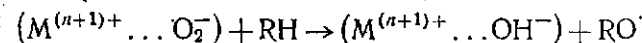
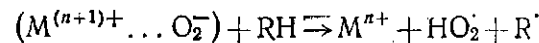
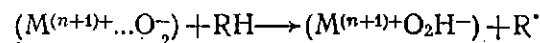
Предполагается, что ион-радикал может быть образован из соединений, содержащих двойные связи [115]:



Первая стадия в этом процессе обычно представляется как активация кислорода, растворенного в субстрате [115, 116]:



В дальнейшем могут быть самые различные реакции этого комплекса с молекулами субстрата, в результате которых могут продуцироваться свободные радикалы:



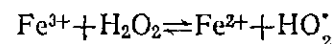
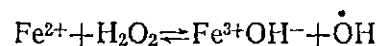
Имеется также предположение [116], что реакция может иметь место и между ассоциированным комплексом катализатор-субстрат и кислородом:



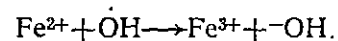
Выше нами уже указывалось, что имеется много работ, в которых на различных субстратах и с применением различных металлосодержащих катализаторов была показана инициирующая способность металлов с переменной валентностью. Однако важно подчеркнуть, что наиболее детальная информация по этому вопросу получена в исследованиях по металло-катализированному окислению именно линолевой кислоты и ее эфиров [108, 116]. Так, путем измерения

индукционных периодов или расхода антиоксиданта была изучена скорость генерирования цепей. При этом было показано, что скорость инициирования цепей металлокатализированных реакций является значительно большей, чем скорость инициирования в некатализированных окислительных процессах. Более того, на примере окисления углеводов при весьма низких концентрациях катализатора скорость реакции пропорциональна концентрации последнего [114]. Зависимость скорости окисления от количества катализатора была показана и на липидах, в частности на примере арахисового масла. И. Н. Путилова и С. С. Кондратенко [117] показали, что добавление солей железа ускоряет образование перекисей и одновременно продуктов их распада (альдегидов). При этом скорость накопления последних в зависимости от времени окисления выражалась эмпирическим уравнением. Авторами также отмечалось, что соли железа, добавленные в окисляемое масло, сокращают продолжительность индукционного периода тем больше, чем выше их концентрация.

Исходя из того, что инициирование процесса автоокисления ионами переходных металлов заключается в конечном счете в переносе электрона между катализатором и молекулой окисляемого субстрата, вполне возможно допустить и обратный процесс, при котором радикалы инактивируются также за счет электроно-обменной реакции с ионами металла. Такие обратные реакции хорошо известны для водных растворов, например перекиси водорода [118]:

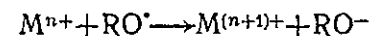


Реакция обрыва на примере иона железа обычно представляется следующим образом:

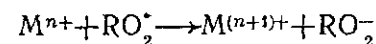


Подобные реакции могут иметь место в процессе металлокатализированного распада гидроперекисей, и поэтому для металлокатализированных реакций в

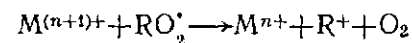
водных и полярных растворителях эта реакция может быть представлена уравнением:



При автоокислении жиров ведущим цепь радикалом является радикал $\text{RO}_2\cdot$, а поэтому и реакция обрыва на ионах металлов переменной валентности может быть записана следующим образом:

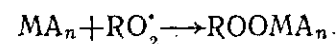


Вполне вероятно протекание реакции обрыва и по следующей схеме [119]:



Очевидно, что реакция рекомбинации радикала $\text{RO}_2\cdot$ на ионах металлов переменной валентности может также протекать и в неполярной среде, так как имеется целый ряд данных, которые указывают, что при некоторых условиях ионы тяжелых металлов ингибируют автоокисление углеводов, альдегидов [114, 120] и липидов [121].

Наконец, учитывая, что перекисный радикал является окисляющим агентом, он может проявлять тенденцию реагировать и с восстановленной формой катализатора по схеме:



Эта реакция была идентифицирована также тогда, когда общее развитие реакции носило характер катализированного окисления, как, например, в катализированном кобальтом окислении линолевой кислоты [108, 116].

Из изложенного следует, что ионы металлов переменной валентности могут оказывать как каталитическое, так и ингибирующее воздействие на процесс автоокисления жиров.

Влияние на процесс автоокисления лучистой энергии и ионизирующей радиации

Световая энергия, особенно ультрафиолетовые лучи и короткие лучи видимого участка спектра, оказывают каталитическое воздействие на автоокисление жиров.

Возможный механизм действия световой энергии — фотолиз гидроперекисей на свободные радикалы. Не исключается и инициирование цепей путём адсорбции световой энергии [107].

Сильное влияние на скорость окисления жиров *ультрафиолетовых лучей* объясняется тем, что в процессе автоокисления высоконепредельных жирных кислот образование гидроперекисей сопровождается конъюгированием двойных связей, а следовательно, резким повышением поглощения этих лучей. Последнее в свою очередь обуславливает заметное повышение поглощения лучистой энергии и быстрый распад гидроперекисей на свободные радикалы. Возможны и другие механизмы катализа ультрафиолетовых лучей на автоокисление жиров.

Каталитическое воздействие *лучей видимого участка спектра* в настоящее время изучено ещё недостаточно. Известно, что жиры и образующиеся в них гидропероксиды являются бесцветными, а поэтому неясно, за счёт чего идет поглощение энергии лучей видимого участка спектра. Допускается, что за это ответственны различные вторичные продукты автоокисления и примеси, которые могут быть в жирах. При этом признаётся, что результат воздействия этих лучей в конечном счёте обусловлен ускорением распада гидроперекисей на свободные радикалы.

Ионизирующая радиация катализирует автоокисление жиров не только путём ускорения распада на радикалы гидроперекисей, но также и путём генерирования свободных радикалов из неокисленных молекул. Изучению механизма влияния β и γ -лучей на автоокисление жиров посвящено большое число работ. Однако, учитывая, что последнее не имеет прямого отношения к воздействию на жиры в процессе их получения и хранения, этот вопрос нами не рассматривается.

Влияние воды на процесс автоокисления

Вопросу выяснения влияния воды на процесс автоокисления жиров посвящено несколько работ. Так, имеются данные [122] о том, что вода повышает стабильность молочного жира в отношении автоокисления при температурах порядка 95°C , в то же время установлено также [123], что вода не оказывает заметного воздействия на автоокисление свиного топленого жира при 50°C . Это расхождение, по всей вероятности, обусловлено различием жирнокислотного состава исследуемых жиров.

Спестиг показал [124], что вода тормозит автоокисление метиллинолеата. При этом предполагается, что ингибирование происходит на стадии развития процесса, предшествующей образованию гидроперекисей. Этим автором также показано, что рН среды в интервале 5,1—9,2 не оказывает влияния на скорость автоокисления метиллинолеата в водной среде (боратный или фосфатный буфер).

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА АВТООКИСЛЕНИЯ ЖИРОВ

Исследования в области поисков химических веществ, способных предотвращать распад углеводов, начались в 20-х годах с обширных работ Муро и Дюфреса [125, 126]. Эти исследователи испытывали на антиокислительную активность более 500 различных веществ.

В настоящее время предложены сотни различных веществ в качестве ингибиторов окислительных превращений крекингбензинов, смазочных масел, жиров, каучуков, полимерных материалов и др. Наиболее распространёнными и эффективными антиоксидантами являются, как правило, ароматические соединения, например фенолы, амины, аминифенолы. Весьма эффективными ингибиторами являются также и представители некоторых других классов соединений. Наибольшее практическое значение в отношении ингибирования автоокисления жиров имеют антиоксиданты фенольного типа.

Использование тех или иных антиоксидантов зависит от особенностей состава жиров и жиросодержащих продуктов, наличия в них различных веществ, а также условий хранения ингибированного продукта. Наиболее полные сведения по всем этим вопросам содержатся в монографиях Б. Я. Голанта и Н. А. Петрова [127], Н. М. Эмануэля и Ю. Н. Лясковской [56], а также в обзорах и монографиях по ингибированию автоокисления различных углеводородов Н. М. Эмануэля с соавторами [128, 129, 59], Ингольда [120, 130] и других авторов [131].

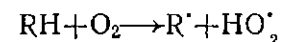
Приято считать, что первыми работами по изучению механизма действия антиоксидантов также являются вышеуказанные исследования Муро и Дюфреса [125, 126], выполненные в 1922—1928 гг., которые впервые исследовали механизм действия ингибиторов на примере торможения окисления акролеина. Однако до последнего десятилетия практические результаты работ обычно далеко уходили вперед, в то время как в теории продолжали оперировать довольно простыми представлениями. Так, в частности, Муро и Дюфрес объясняли действие антиоксидантов якобы присущей им способностью окисляться с образованием так называемых «активных окисей». Последние по их представлениям оказывались способными реагировать с «активной окисью» окисляемого субстрата и таким образом взаимно разрушаться, регенерируя молекулу кислорода и молекулы исходных веществ (окисляемого субстрата и антиоксиданта).

Дальнейшее развитие механизма действия антиоксидантов получило в работах Христиансена [132] и Бекстрема [133, 134]. Хотя Христиансен оперировал представлениями об «энергетических цепях» в отличие от современных представлений о цепных процессах как радикально-вещественных, он высказал полностью оправдавшуюся мысль о том, что торможение реакции автоокисления небольшими добавками обусловлено обрывом цепей. В соответствии с этим он рассматривал и роль ингибиторов как веществ, способствующих увеличению скорости обрыва цепей.

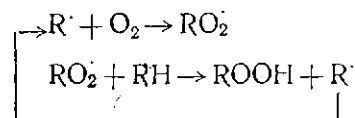
Современные теоретические представления о механизме действия антиоксидантов в отношении автоокисления углеводородов, а также и липидов основываются

на созданной Н. Н. Семеновым теорией цепных выжигательно-разветвленных процессов [25, 26, 27, 28, 30].

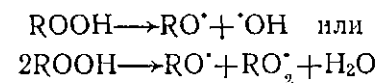
Один из возможных механизмов инициирования цепей автоокисления схематично можно представить реакцией:



Развитие цепи окисления происходит через радикалы R^{\cdot} и RO_2^{\cdot}



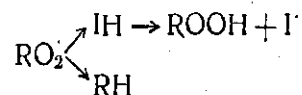
При этом в качестве первичного продукта реакции образуются молекулы гидроперекиси $ROOH$, которые способны распадаться, вызывая таким образом разветвление цепи:



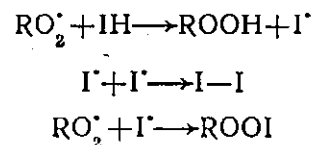
Реакция $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$ протекает по существу мгновенно и поэтому радикалами, ведущими цепь окисления (радикалами — носителями цепи), являются практически лишь пероксидные радикалы RO_2^{\cdot} . Отсюда очевидно, что и скорость процесса окисления определяется изменением концентрации радикала RO_2^{\cdot} . Величина этой концентрации определяется соотношением скоростей образования и гибели (инактивации) свободных радикалов в реагирующей системе. В соответствии с этим снижение интенсивности процесса автоокисления, т. е. снижение скорости реакции $RO_2^{\cdot} + RH$ может быть достигнуто путем предоставления возможности другого направления реакции пероксидного радикала, в результате чего снижалась бы стационарная концентрация этого радикала в реакционной системе.

Это достигается путем введения в жиры и масла антиоксидантов (И), т. е. веществ, с которыми радикал, ведущий цепь окисления (RO_2^{\cdot}), реагирует легче,

чем с молекулой окисляемого субстрата (RH). Схематически это можно представить следующим образом



В результате реакции происходит замена перекисного радикала RO_2^{\cdot} на радикал антиоксиданта I^{\cdot} . Последний является слабым радикалом и, как правило, не может вести цепь окисления, т. е. не может взаимодействовать с молекулами жира (RH). Радикалы антиоксиданта инактивируются в результате рекомбинации. Схематически этот процесс можно описать следующим образом:



Такой механизм ингибирования автоокисления жиров обуславливается введением в них антиоксидантов фенольного характера.

Фенолы характеризуются более низкой энергией связи атома водорода в составе гидроксильных групп (60—70 ккал/моль) по сравнению с энергией связи водорода в метиленовых группах углеводородной цепи глицеридов жиров (80—90 ккал/моль). Именно это свойство фенолов и обуславливает их антиокислительный эффект в отношении окисления углеводов [135].

Следует отметить, что теория цепных радикальных процессов с вырожденным разветвлением была создана Н. Н. Семеновым еще в 1931 г., в то время как действие ингибиторов на основе этой теории по существу начали рассматривать только со второй половины 50-х годов. Одними из первых работ в этом направлении являются исследования представителей научной школы Н. Н. Семенова, в том числе Н. М. Эмануэля, Е. Т. Денисова и Д. Г. Кнорре [136, 137, 138].

Примерно в это же время Н. М. Эмануэль установил [139], что наряду с вырожденным разветвлением в

цепных реакциях окисления углеводородов во многих случаях наблюдаются явления макроскопической стабильности с разделением различных стадий во времени.

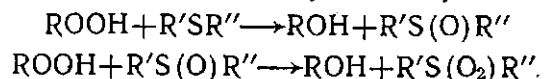
Из представлений о наличии в процессе автоокисления разделяющихся во времени макроскопических стадий следует возможность различного действия ингибиторов по времени развития процесса, т. е. вещества, являющиеся ингибиторами одной из стадий, могут оказаться инертными по отношению к другой. Иначе говоря, возможны отличия в действии ингибиторов, вводимых в исходную смесь реагентов или уже в реагирующую систему.

Действительно, как указывает Е. Т. Денисов [140], с появлением в окисляющемся углеводороде продуктов реакции (перекисей, спиртов, кетонов, кислот и т. д.) радикалы могут вступать с ними в реакцию. Это может привести к частичной замене радикалов RO_2^{\cdot} на радикалы иного строения, а следовательно, и иной реакционной способности. Так как образующиеся при автоокислении промежуточные молекулярные продукты, как правило, более реакционноспособны, чем молекулы исходного субстрата, то все это свидетельствует о возможном активном влиянии этих веществ на развитие цепного процесса в целом. В частности, Н. М. Эмануэль [139] и Е. Т. Денисов [137] показали, что в этом случае возможно как торможение, так и ускорение процесса. В соответствии с этим в процессе поисков антиоксидантов для подавления автоокисления липидов весьма важна и необходима проверка их эффективности как для начальных, так и для более глубоких стадий окисления.

Другим путем уменьшения в системе концентрации радикалов RO_2^{\cdot} является снижение скорости их образования. Применительно к развивающемуся процессу автоокисления это может быть достигнуто путем введения в систему веществ, основная роль которых сводится к превращению гидроперекисей в вещества, которые не образуют свободных радикалов.

В качестве таких антиоксидантов наиболее часто используют различные содержащие серу соединения. При этом механизм действия этих веществ в восстановлении гидроперекисей в соответствующие спирты

может быть представлен следующим образом:



Кроме серусодержащих соединений, в группу так называемых безводородных антиоксидантов можно отнести и другие вещества, например, некоторые фосфорные соединения, механизм действия которых в настоящее время точно еще не установлен.

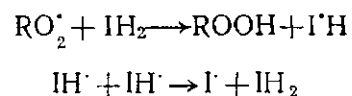
Однако эти ингибиторы не могут оказать влияние на процесс иницирования цепных радикальных процессов, которые могут быть обусловлены наличием в жирах ионов или соединений переходных металлов. Последние в условиях ингибированного окисления липидов могут привести к повышению скорости расходования ингибиторов.

В соответствии с этим практически полное подавление цепных радикальных окислительных процессов жиров может быть достигнуто, когда наряду с ингибиторами, обрывающими цепное развитие процесса, в том числе и инактиваторами вырожденного разветвления, будут введены и эффективные дезактиваторы каталитически активных металлосоединений. Основным механизмом действия последних является комплексообразование ионов металла в прочные хелатные соединения при стабилизации валентного состояния последних.

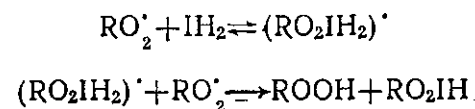
ТОРМОЖЕНИЕ АВТООКИСЛЕНИЯ ИНГИБИТОРАМИ, ОБРЫВАЮЩИМИ ЦЕПНОЕ РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССА

Способностью обрывать цепное развитие процесса автоокисления жиров обладают различные вещества, относящиеся к фенолам, аминам, нафтолам, имеющие в своем составе относительно слабо связанный атом водорода. В общем виде ингибирование процесса окисления антиоксидантами указанных классов веществ обычно представляется следующим образом.

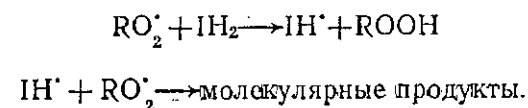
Так, Болленд и Купер [141, 142], исходя из кинетических данных, приходят к выводу, что радикалы действуют как акцепторы водорода:



Бузер с сотрудниками [143], а также и Е. Т. Денисов [144] предложили другой механизм, который включает образование комплекса:

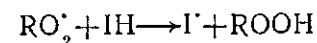


Бикл и Куймен [145] описывают механизм действия антиоксидантов следующими реакциями:

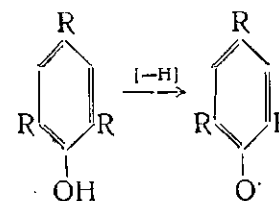


Из антиоксидантов наиболее изученными являются производные фенола. Этому способствовала сравнительная устойчивость феноксильных радикалов, а также наличие значительного экспериментального материала о продуктах превращений фенолов в различных реакциях окисления и в реакциях ингибированного фенолами окисления углеводов.

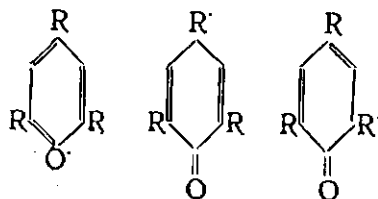
Можно считать общепризнанным [56, 128], что сущность ингибирующего действия фенолов заключается в их окислении, которое начинается с отрыва атома водорода и образования феноксильного радикала, что схематически может быть представлено следующим образом:



Образовавшийся феноксильный радикал I^{\cdot} не активен и не способен продолжать цепь. Имеется целый ряд доказательств, что атом водорода отрывается именно от фенольной группы:



Н. М. Эмануэль указывает [56], что свободный электрон, появляющийся в результате отрыва атома водорода, не строго локализован на атоме кислорода, а может локализоваться также в орто- или пара-положении по отношению к фенольной группе. Это обуславливает возможность существования фенокисильного радикала в трех формах — фенольный или хиноидной структуры:

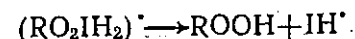


Фенокисильный радикал обладает двойственной реакционной способностью, что в свою очередь объясняет возможность образования различных стабильных продуктов из одних и тех же или близких по составу фенокисильных радикалов в зависимости от условий реакции. Так, фенокисильный радикал I^\cdot может реагировать в хиноидной структуре, присоединяя к себе радикал $RO_2^\cdot \rightarrow IRO_2^\cdot$, т. е. образуя связь COOR с последующей перестройкой молекулы в фенол [145]. Это типично для среды окисляющегося углеводорода, в которой много радикалов RO_2^\cdot . В среде, в которой концентрация радикалов RO_2^\cdot сравнительно невелика, рекомбинация радикалов I^\cdot происходит в димеры типа $I-I$ с образованием $C-C$ связи.

Характер продуктов стабилизации фенокисильных радикалов прежде всего зависит от концентрации других радикалов, присутствующих в системе [146]. В то же время продукты окисления фенолов свидетельствуют о несомненно радикальном механизме происходящего при ингибировании автоокисления липидов фенолами. Поэтому, как указывает Н. М. Эмануэль [56], приведенный выше механизм ингибирования фенолами и нафтолами, предложенный Бузером и Хэммондом, в соответствии с которым первой стадией ингибиро-

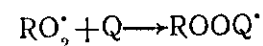
вания является обратимая реакция комплексообразования молекулы фенола с радикалом RO_2^\cdot представляется маловероятным, так как не дает возможности объяснить образование из фенолов димерных продуктов типа $I-I$.

В то же время можно предполагать, что распад комплекса фенола с радикалом RO_2^\cdot может произойти и по следующей реакции:



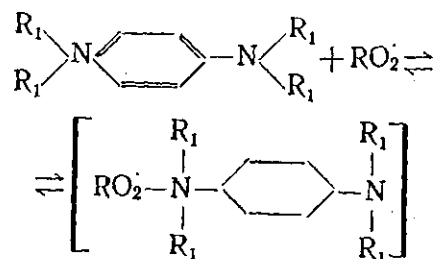
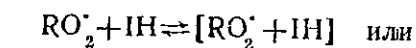
Таким образом, данные об образовании продуктов рекомбинации фенокисильных радикалов, подтвержденные многочисленными экспериментами, свидетельствуют о том, что при ингибировании цепных окислительных превращений фенолами (нафтолами) и их производными, несомненно, имеет место радикальный механизм происходящих при этом превращений.

Механизм действия хинонов как ингибиторов цепных процессов окисления в значительной степени обуславливается их отличительной особенностью строения — наличием кратных связей, и акт ингибирования рассматривается как захват (присоединение) радикала RO_2^\cdot этой кратной связью:

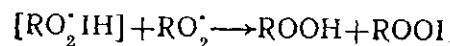


Однако прямых экспериментальных данных, подтверждающих этот механизм, нет, и такие предположения основываются на аналогии с тем, что хиноны легко присоединяют углеводородные радикалы, тормозя реакции полимеризации [147]. Об этом также свидетельствует и свойство хинонов присоединять метильные радикалы [148].

Ингибирующее действие аминов в настоящее время большинством исследователей объясняется в соответствии с представлениями, выдвинутыми Бузером и Хэммондом [143], которые считают, что в процессе ингибирования ароматическими аминами не происходит отрыва атома водорода, а первой стадией является обратимая реакция комплексообразования молекулы амина радикалами RO_2^\cdot :



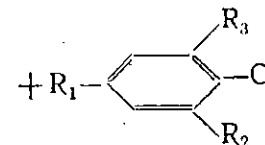
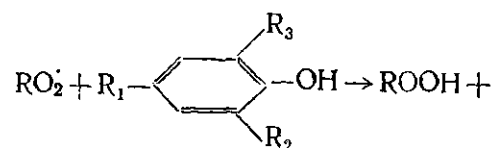
Затем комплекс-радикал реагирует со вторым радикалом RO_2^\cdot с образованием молекулярных продуктов:



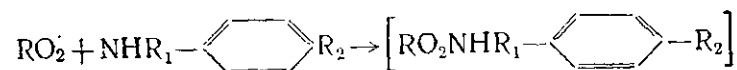
Наряду с указанным механизмом ингибирования, как отмечает Н. М. Эмануэль [56, 128], возможен и другой механизм действия аминов, отождествленный с действием фенолов, т. е. предполагается, что торможение аминами происходит в результате инактивации радикала RO_2^\cdot путем превращения в молекулярный продукт (гидроперекись) за счет отрыва подвижного атома от аминогруппы молекулы амина. Эта точка зрения имеет экспериментальные подтверждения, например в обнаружении среди продуктов превращения аминов в процессе ингибированного окисления — дегидрированных аминов. Однако, как указывает Н. М. Эмануэль, эта точка зрения и противоречит целому ряду других экспериментальных данных.

Таким образом, механизм ингибирования фенолами и аминами как наиболее сильными и распространенными антиоксидантами сводится к следующему.

Ингибирование фенолами (нафтолами) осуществляется путем обмена атомом водорода по реакции:

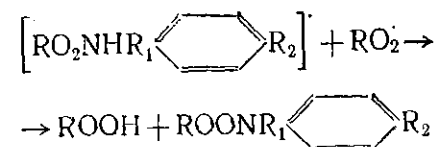


Взаимодействие со свободными радикалами аминов, по-видимому, заключается в присоединении радикала RO_2^\cdot к молекуле антиоксиданта за счет пары свободных электронов атома азота [56].



В обоих случаях образовавшиеся радикалы являются неактивными и не могут продолжать цепь окисления, реагируя с исходной молекулой RH , а поэтому и взаимодействуют либо вновь с радикалом RO_2^\cdot (феноксильные радикалы), или друг с другом.

Реакция комплекс-радикала амина с радикалом RO_2^\cdot может быть представлена следующим образом:



В соответствии с теорией автоокисления жиров как цепной радикальной реакции с вырожденным разветвлением для всех стадий активного процесса (т. е. за исключением индукционного периода) характерным является наличие в системе гидроперекисей. В то же время, как следует из изложенного, и в процессе ингибированного фенолами или аминами автоокисления жиров также возможно наличие гидроперекисей в системе. Последние могут взаимодействовать с антиоксидантами и таким образом влиять на эффективность подавления процесса.

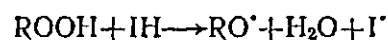
Действительно, в последние годы все больше появляется данных о взаимодействии различных антиоксидантов, особенно фенолов, с гидроперекисями. При

этом все больше складывается представление о двойственности действия антиоксидантов на процесс автоокисления липидов. В частности, основным механизмом их действия является замена активных (ведущих цепь) свободных радикалов на неактивные радикалы (обрыв цепи). В то же время они могут выступать и как ускорители процесса распада гидроперекисей на свободные радикалы («проокислительное действие», каталитическое действие).

Впервые данное явление было отмечено Лундбергом и Чипаультом в 1947 г. [104] на примере окисления метиллинолеата в присутствии токоферола (по поглощению кислорода). Аналогичные результаты (по изменению величин перекисных чисел) были получены Лундбергом с сотрудниками [149] при изучении влияния различных концентраций нордигидрогвайаретовой кислоты на процесс окисления свиного топленого жира при 100°С. Представления о «проокислительном» действии фенольных антиоксидантов поддерживает и Прайвет [150].

На примере окисления белого (медицинского) масла К. Ингольд [151] показал, что ряд антиоксидантов класса замещенных фенолов и ароматических аминов могут вызвать распад гидроперекисей. Аналогичные представления о сложном механизме действия антиоксидантов на примере полипропилена развивает М. Б. Нейман с сотрудниками [152, 153].

Ими, в частности, установлено, что скорость распада гидроперекиси, образующейся при окислении полипропилена, значительно меньше скорости распада той же гидроперекиси в присутствии N-циклогексил-N'-фенил-N-фенилендиамина. Это объясняется тем, что энергия связи подвижного водорода в антиоксидантах значительно слабее, чем энергия связи C—H в углеводородах. Схематически данная реакция может быть записана следующим образом:



Однако данная реакция не является единственной в механизме, объясняющей двойственность действия антиоксидантов.

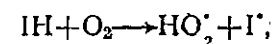
Обобщая вышеприведенные результаты, М. Б. Нейман [154] считает вероятными следующие три механизма инициирования цепей антиоксидантами:

1. Антиоксиданты могут инициировать окисление, реагируя с гидроперекисями по схеме:



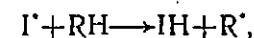
при этом образуются сравнительно активный радикал RO^\cdot и малоактивный радикал I^\cdot .

2. Инициирование может происходить в результате окисления ингибитора по реакции:



где также образуются сравнительно активный радикал HO_2^\cdot и малоактивный радикал I^\cdot .

3. Малоактивные радикалы I^\cdot могут иногда вступать в реакцию с молекулами субстрата:



при этом образуются активные радикалы R^\cdot .

С учетом представлений о возможном двойственном действии антиоксидантов оказывается возможным объяснить наблюдаемые иногда особенности действия антиоксидантов — изменение эффективности при повышении температуры или при значительном изменении их концентрации. Представления, объясняющие двойственное действие антиоксидантов, в свою очередь являются и одной из теоретических основ явления синергизма в процессах ингибированного автоокисления.

В соответствии с теоретическими представлениями Н. М. Эмануэля и Е. Т. Денисова о силе и эффективности антиоксидантов [59, 128] можно допустить, что двойственное поведение ингибиторов наиболее четко реализуется у так называемых слабых антиоксидантов. В соответствии с этим вряд ли можно согласиться со встречающимся еще в литературе способом написания схемы торможения автоокисления антиоксидантами как « $\text{RO}_2^\cdot + \text{IH} \longrightarrow$ неактивные продукты» [56]. Более правильно данную реакцию писать как $\text{RO}_2^\cdot + \text{IH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{I}^\cdot$, так как не только образующаяся гидро-

перекись, но также и радикал ингибитора I^{*} могут оказать влияние на процесс автоокисления.

Очевидно, что практическое значение имеют сильные антиоксиданты, т. е. которые не обладают двойственностью действия. Их эффективность обуславливается высокой скоростью взаимодействия с радикалом цепи, устойчивостью антиоксиданта к непосредственному действию кислорода и отсутствием взаимодействия радикала антиоксиданта с молекулами окисляющегося вещества (жира).

ТОРМОЖЕНИЕ АУТООКИСЛЕНИЯ ИНГИБИТОРАМИ, УМЕНЬШАЮЩИМИ СКОРОСТЬ ВЫРОЖДЕННОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ

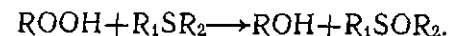
Подавляющее большинство предложенных антиоксидантов тормозит реакцию окисления, реагируя со свободными радикалами. Однако цепную вырожденно-разветвленную реакцию можно замедлить и другим путем — уменьшить скорость образования свободных радикалов по реакции вырожденного разветвления цепи. Выше было указано, что в условиях развившегося процесса автоокисления липидов главным источником образования радикалов являются гидроперекиси. Поэтому введение в окисляющийся субстрат веществ, реагирующих с гидроперекисью без образования свободных радикалов, уменьшает ее концентрацию и снижает скорость реакции.

Одной из первых работ, в которой была высказана мысль о возможности ингибирования процесса автоокисления путем введения веществ, взаимодействующих с гидроперекисями, является исследование Ямада, выполненное еще в 1936 г. [155]. Более отчетливо мнение о связи механизма отрицательного катализа при автоокислении углеводов со взаимодействием промежуточных перекисей с ингибиторами высказали Денисон и Кондит [156]. Из данных этих авторов следует, что перекиси, образующиеся при окислении белого масла, а также гидроперекись тетралина разрушаются под влиянием алкилсульфидов (моностиоэфиров), оказавшихся наиболее активными ингибиторами среди ряда органических сернистых соединений, исследованных этими авторами.

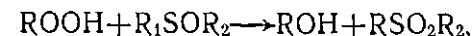
На примере окисления вазелинового масла авторами цитируемой работы было также показано, что дицетилсульфид сильно тормозит окисление, значительно слабее ингибирует сульфоокись, а сульфон вообще не оказывает влияния на ход окисления.

Из приведенных данных следует, что именно сульфиды обладают способностью разрушать гидроперекиси.

Изучению реакции между сульфидами и гидроперекисями посвящен и ряд работ Батемана и Харгроуэ [157, 158]. Ими, в частности, обстоятельно изучены реакции сульфидов с гидроперекисями трет-бутила и гидроперекиси циклогексенил-2 в растворах метанола, *n*-бутила, трет-бутилола и этиленгликоля. Они установили, что во всех случаях выполнялось стехиометрическое уравнение:



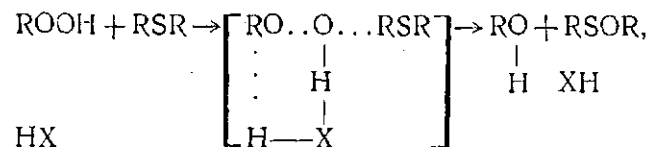
Дальнейшее окисление по реакции



по-видимому, не происходит.

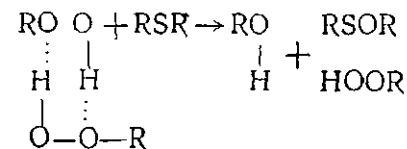
Ими показано также, что реакция сульфидов с гидроперекисями является реакцией первого порядка относительно перекиси и сульфида.

Скорость реакции зависит от природы растворителя. Влияние растворителя видно из следующей схемы:



где NX — растворитель.

В отсутствие растворителя способность выполнять его роль, т. е. функцию NX, берет на себя гидроперекись. Это приводит к наблюдениям о протекании реакции второго порядка относительно перекисей [157]:

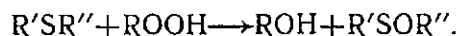


Эту реакцию можно записать следующим образом:



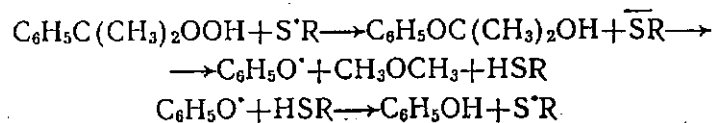
Изучению механизма действия различных ингибиторов, в том числе и веществ, вызывающих индуцированное разложение гидроперекисей, посвящен ряд работ К. И. Иванова с сотрудниками [159]. Ими показано, что весьма активно реагируют с гидроперекисями дионилмоносульфид и α -фенилэтилмеркаптан, значительно медленнее — дионилдисульфид, а также тиофенол и тионафтол; α -децилтиофен оказался инертным по отношению к гидроперекиси тетралина. С гидроперекисью кумола весьма интенсивно реагируют диэтил-*n*-фенилендиамин и 4,4'-диаминодифенилди-сульфид.

Следует отметить, что разрушение перекисей сульфидами — процесс более сложный, чем это может быть представлено реакцией:



На процесс влияют как структура серусодержащих соединений, так и условия реакционной среды. Выше уже указывался механизм возможного влияния растворителя. Факторами, воздействующими на взаимодействие серусодержащих веществ с гидроперекисями, могут быть: наличие в системе кислорода, температура и пр.

В качестве иллюстрации можно привести работы по изучению влияния различных факторов на этот процесс. Так, Кеннерли и Паттерсон [160] испытали множество серусодержащих соединений в качестве агентов, разрушающих перекиси в минеральных маслах и гидроперекиси кумола в минеральном масле. Ими было сделано заключение о том, что сульфиды — только предшественники активных агентов разложения. Они предположили, что активной частицей служит меркап-тильный радикал или фенокисульфидный радикал:

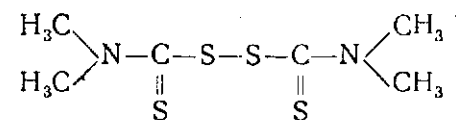


Бернард с сотрудниками [161] показал, что как моно-, так и дисульфиды обязаны большей частью своей антиокислительной активности образованию промежуточных продуктов их окисления — сульфоксидам и тиосульфатам. Эти продукты оказывают мгновенное антиокислительное действие, в то время как исходные соединения для проявления антиокислительных свойств должны предварительно абсорбировать небольшое количество кислорода.

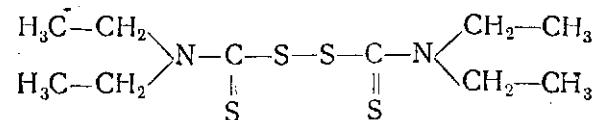
Одной из первых работ по применению серусодержащих веществ для ингибирования автоокисления липидов является исследование Джорджа с сотрудниками [162]. Эти авторы исследовали цистеин, цистин, *N*-ацетилтиомочевину, *S*-метилизомочевину, тиомочевину и некоторые другие серусодержащие вещества по подавлению автоокисления линолевой кислоты при наличии или без в системе воды и CuSO_4 .

Было установлено, что сульфгидрильные соединения, особенно тиомочевина, тормозят автоокисление линолевой кислоты в присутствии воды, солей меди, а также и солей железа.

В качестве веществ, ингибирующих развитие окислительных процессов в жирах, рекомендованы тетраалкилтиурамдисульфиды, например тетраметилтиурамдисульфид («тюдс», «тетрацион А», «тиурам»)



или тетраэтилтиурамдисульфид («антабус», «тетурам»)



Появились сообщения о применении также и различных соединений, содержащих тетрарил- или тетраалкилтиурамдисульфидные группы [163].

Большое число разнообразных соединений, содержащих серу, изучалось на примере автоокисления ме-

тиллинолеата по поглощению кислорода в респирометре Варбурга при 30°С [164]. Изучению подвергались тиомочевина, S-метилизотиомочевина, фенилтиомочевина, N, N'-дифенилтиомочевина, тетрафенилтиомочевина, рубановая кислота, тиофенол, родамин, меркаптобензтиозол, цистеин, цистин, тиогликолевая кислота, тиоуксусная кислота, безводные сульфит и тиосульфат натрия. Исследование показало, что тиомочевина и фенилтиомочевина заметно ускоряли окисление; N, N'-дифенилтиомочевина, S-метилизотиомочевина и безводный сульфит натрия почти полностью тормозили автоокисление метиллинолеата, мочевина также тормозила автоокисление. Между химической структурой и действием исследованных веществ не удалось установить никакой связи.

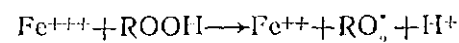
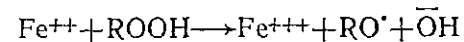
Интересные данные получены в отношении синергизма между бутилоксианизолом и некоторыми серусодержащими веществами при ингибировании свиного топленого жира [165]. Установлено, что тиодипропионовая кислота проявляет весьма сильный синергетический эффект в отношении бутилоксианизола. Показано также, что эффективность одной тиопропионовой кислоты значительно повышается с увеличением концентрации, чего не наблюдается при применении одного бутилоксианизола. Фосфорная кислота уменьшает эффективность тиодипропионовой кислоты, даже если первая добавлена в концентрации 0,005%.

Давая в целом оценку антиокислительных свойств серусодержащих соединений, Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль [56, 128] указывают, что они значительно менее эффективны, чем фенолы или амины. Однако, учитывая, что они весьма удачно могут дополнять антиокислительный эффект фенолов и аминов, очевидно, что применение их в композиции с указанными антиоксидантами может быть весьма эффективным.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сущность механизма каталитического воздействия ионов переходных металлов на автоокисление жиров заключается в протекании электроно-обменных реакций, и в первую очередь с гидроперекисями с образова-

нием свободных радикалов при одновременном переходе атомов металла в различные валентные состояния. На примере ионов железа данный процесс может быть представлен следующими реакциями:



Образовавшиеся оксирадикалы достаточно активны, чтобы атаковать С—Н связи.

Особенность этих катализируемых ионами металлов реакций состоит в том, что достигается равновесие между окислением и восстановлением ионов и в силу этого катализатор сохраняет свою эффективность. Это равновесие зависит от редокс-потенциала иона металла в данном его окружении. При этом уже давно установлено, что если железо находится в составе комплекса, то величина окислительного потенциала зависит от природы комплексобразующего лиганда. Так, Михаэлис и Фридгейм [166] показали, что потенциал системы «ферри-ферро» в зависимости от присутствующего в растворе аниона, образующего комплексные соединения с катионами железа, меняется в пределах от +700 до -250 мВ. Аналогичная картина наблюдается в случае других обратимых окислительно-восстановительных систем, образованных ионами различной степени окисления [167].

В то же время вполне возможно получение и таких комплексобразующих агентов, которые стабилизируют одно из валентных состояний так сильно, что они могут практически полностью подавить электроно-обменные реакции атомов переходных металлов, а следовательно, и их каталитическое воздействие на процесс автоокисления.

Следовательно, дезактивация ионов переходных металлов по существу заключается в подборе веществ (дезактиваторов), способных образовывать с ионами металла соединения, в которых полностью блокирован переход электронов с уровня N на уровень M и обратно, т. е. исключает возможность валентного перехода. Такой способностью, в частности, обладают вещества, образующие прочные комплексные соединения, хелат-

но связывающие ионы металла [168]. Имеются и экспериментальные данные, подтверждающие это положение. Так, Л. А. Николаев [169] показал, что нестабильные комплексы поливалентных металлов обладают каталитической активностью в отношении распада перекисей. Этим же автором было показано [170], что каталитическая активность ионов металлов переменной валентности, свободных и связанных в комплексные соединения, тем меньше, чем выше прочность комплексного соединения. В то же время менее стабильные комплексные соединения обладали весьма высокой каталитической активностью.

Однако только одной прочности образуемых комплексных соединений как показателя высокой дезактивирующей способности вещества недостаточно, так как каталитическая активность последних в значительной степени обусловлена также структурой и свойствами координированных групп. В соответствии с последним даже прочные комплексные соединения могут быть не только инактиваторами различной активности, но также и катализаторами процессов окисления. Так, Чалк и Смит [171] на примере автоокисляющегося циклогексана, катализированного различными металлами, показали, что хелатирующие агенты могут как активировать, так и инактивировать или вообще не оказывать никакого влияния на каталитические свойства металлокатализаторов.

Известно также, что гемопротеиды могут проявлять высокие каталитические свойства в отношении автоокисления липидов. Однако гемопротеиды являются прочными хелатными соединениями. Из этого следует, что структура порфирина способствует исключительной легкости электроно-обменных реакций образуемых ими комплексов с тяжелыми металлами.

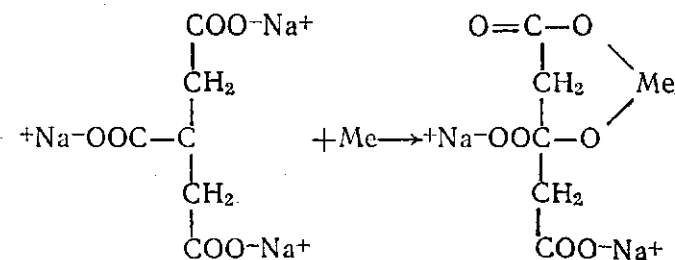
Работами Ури показано, что порфиновые и азопорфиновые комплексы железа являются более эффективными катализаторами, чем соответствующие стеараты, в отношении автоокисления линолевой кислоты [70] и ее метиловых эфиров [108].

Более того, имеются работы по направленному подбору хелатирующих ионов железа веществ, которые образуют весьма эффективные катализаторы автоокисления липидов [172].

Из изложенного следует, что своеобразие течения электроно-обменных (окислительно-восстановительных) реакций комплексных соединений кроется, по-видимому, в особенностях природы связи тех или иных аддендов с центральным атомом. На ход окислительно-восстановительных процессов влияют прочность этой связи, число и природа координированных групп вокруг иона окислителя или восстановителя. Поэтому детальное и однозначное объяснение многих химических реакций, происходящих при окислительно-восстановительных процессах, в настоящее время не всегда еще возможно. Это в значительной степени относится и к работам по дезактивации ионов переходных металлов, хотя в то же время экспериментально показана возможность эффективного подавления каталитической активности последних.

Так было установлено [173], что введение лимонной, фосфорной кислот, лецитина, танина, сорбита, сахаров и некоторых других веществ уменьшает каталитическое влияние ионов переходных металлов на автоокисление жиров. Наиболее эффективными оказались лимонная и яблочная кислоты.

Раевским [174] предложен механизм комплексообразующего действия цитрата натрия с металлами переменной валентности:



Образование прочных хелатных комплексов ионов переходных металлов с органическими оксикислотами, в том числе лимонной и яблочной, приводит к понижению лабильности в отношении электроно-обменных реакций закомплексированными ионами металлов, таким образом обуславливается инактивация и их каталитических свойств. Кроме того, имеются данные

[175], что лимонная кислота обладает также и свойствами синергиста фенольных антиоксидантов.

По эффективности инактивации каталитического влияния ионов металлов в отношении автоокисления соевого и хлопкового масел карбоксиметилмеркапто-яптарная кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2(\text{COOH})$) превосходит лимонную, фитиновую и фосфорную.

Высокими дезактивирующими свойствами в отношении ионов тяжелых металлов обладает и этилендиаминотетрауксусная кислота $(\text{CH}_3\text{COO})_2=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [177]. Наряду с этилендиаминотетрауксусной кислотой в отношении катализированного медью и железом окисления липидов были испытаны также [176] 4-оксипиридин, 2,6-дикарбоновая и ряд аминокислот. Наиболее эффективными оказались две первые, при этом было показано, что они образуют и наиболее прочные комплексные соединения с ионами переходных металлов.

Имеются данные об антиокислительных и синергетических свойствах фосфорных кислот, их солей, и особенно полифосфатов. В то же время известно, что фосфаты обладают способностью образовывать прочные комплексы с ионами переходных металлов [178]. В соответствии с этим многие исследователи обычно и объясняют антиокислительные свойства фосфатов дезактивацией примесей переходных металлов, которые всегда могут быть в окисляющемся субстрате (жирах, животных тканях, содержащих липиды).

СИНЕРГИЗМ КАК ОСНОВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИИ ИНГИБИТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ МЕХАНИЗМОМ ДЕЙСТВИЯ

Под явлением *синергизма* понимается обычно неаддитивное антиокислительное действие каких-либо двух веществ. В узком смысле слова синергистами в процессе ингибированного окисления называют вещества, которые сами или вовсе не обладают антиокислительными свойствами или являются слабыми антиоксидантами, но и в то же самое время сильно увеличивают эффективность действия других ингибиторов. К синергистам такого типа относят некоторые

неорганические и органические кислоты, такие как фосфорную, аскорбиновую, лимонную, а также некоторые соли. Явлению синергизма уделено внимание в ряде монографий и обзоров [56, 153, 179].

Для объяснения механизма действия синергистов предложено несколько гипотез. Так, Калкинс [180] предложил гипотезу, в соответствии с которой синергизм различных органических и неорганических кислот и других синергистов с фенольными антиоксидантами объясняется образованием между ними соответствующих комплексных соединений, например хипон-фосфорной кислоты, токоферол-фосфорной кислоты и т. д. Предполагается, что образующиеся комплексы обладают более высокими ингибирующими свойствами и в то же время способствуют лучшей растворимости в жировой фазе вводимых веществ.

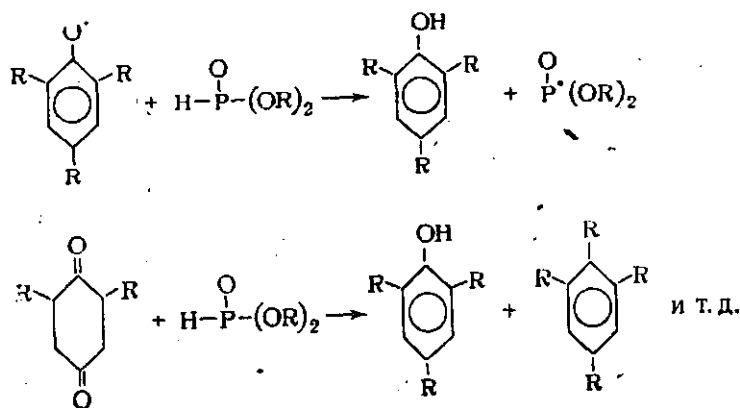
Более распространенным представлением о механизме синергизма неорганических и органических кислот, таких, как фосфорная, аскорбиновая, лимонная и их солей, а также полифосфатов, аминокислот, кефалина, сульфгидрильных и некоторых других веществ, является гипотеза о том, что они выступают как доноры водорода, восстанавливая окисленную форму ингибитора [181, 182].

Так, для объяснения ингибирования автоокисления жиров смесями аскорбиновой кислоты и хинонов было высказано предположение [183], что синергизм обусловлен передачей водорода от синергиста антиоксиданту, так как оба компонента неактивны сами по себе. Было сделано допущение, что аскорбиновая кислота или продукты ее окисления восстанавливают хипон до семихипона или гидрохипона, которые затем реагируют с пероксирадикалами. При этом наблюдается быстрое исчезновение аскорбиновой кислоты [184]. Процессом передачи водорода объясняется также синергизм аскорбиновой кислоты и токоферола [184, 185].

Такой же механизм синергизма принят и в отношении объяснения сильного усиливающего действия α -аминокислот (но не β -аминокислот) в отношении фенольных антиоксидантов [186]. Так, в частности, синергетическое действие α -аланина на ингибированное гидрохиноном автоокисление подсолнечного масла

объясняется его окислительным дезаминированием до пировиноградной кислоты, которая способна восстанавливать окисленный гидрохинон.

Аналогичным механизмом объясняется и синергетический эффект алкилфосфатов в отношении фенолов [187]. Схематически этот механизм может быть представлен следующим образом:



Наконец, Ингольд [130] указывает, что под синергизмом подразумевается также и совокупное действие двух антиоксидантов, выполняющих различную роль в процессе ингибирования. Такая возможность синергетического взаимодействия нами уже была рассмотрена выше на примере эффективности совокупного применения фенольных антиоксидантов и серусодержащих веществ.

Сочетание ингибитора, обрывающего цепи на радикале, с веществами, разрушающими гидроперекиси, обычно оказывает действие гораздо более сильное, нежели сумма действий каждого из них в отдельности.

Взаимное усиление эффективности при введении смесей антиоксидантов с сульфидами установлено также и в отношении подавления окислительной деградации полимеров [188].

При изучении совместного действия гидрохинона и меркаптамина на окисление метилолеата [189] отмечалось, что период индукции в результате совмест-

ного действия двух ингибиторов больше, чем сумма периодов индукции, вызванных каждым из ингибиторов в отдельности. Введением меркаптамина в развившуюся реакцию было показано, что он способствует распаду накопившейся гидроперекиси.

Значительное усиление ингибирующего действия при одновременном введении инактиватора свободных радикалов и вещества, разрушающего перекиси, обусловлено тем, что каждое из этих двух ингибиторов не только тормозит автоокисление субстрата, но одновременно и предохраняет друг друга от быстрого расходования. Антиокислитель замедляет образование гидроперекиси и тем предохраняет вещество, разрушающее перекиси от быстрого расходования. В свою очередь это последнее замедляет зарождение цепей и этим сохраняет антиокислитель.

Ингибирующей активностью обладают многие природные вещества, содержащиеся в растительных маслах и жирах, и вещества, образующиеся при получении пищевых жиров (например, при переработке масличных семян под влиянием влаготепловых воздействий).

Природными антиокислителями являются: токоферолы, сезамол, фосфатиды, госсипол и некоторые его производные, кверцетин и ряд других веществ. К числу антиокислителей, образующихся при переработке масличных семян, относятся: меланонидиновые соединения, госсифосфатиды, меланофосфатиды и другие вещества.

К настоящему времени испытано и предложено большое количество весьма эффективных синтетических ингибиторов окисления жиров [56, 127]. В нашей стране получили распространение фенольные ингибиторы окисления: бутилоксианизол, бутилокситолуол, додецилгаллат и некоторые другие.

Глава II

ХРАНЕНИЕ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ В ХРАНЕНИИ

Идеальный пищевой жир не должен иметь никаких признаков окислительных превращений, в нем не должны содержаться вещества, способные инициировать и катализировать процессы окисления. Более того, желательно, чтобы жир содержал достаточные количества присущих ему природных антиоксидантов, которые в свою очередь должны обуславливать стабильность к развитию окисления, а следовательно, и устойчивость жира в хранении. Однако промышленное получение таких идеальных жиров является весьма трудной задачей. В результате воздействия кислорода воздуха окисление жиров может происходить на различных этапах его получения: при хранении сырья (семян и других жиросодержащих материалов), в процессе извлечения жиров, при переработке и упаковке, если не предпринимают специальных предохранительных мер. Поэтому и признается, что устойчивость пищевых жиров при хранении в основном и определяется их стабильностью в отношении процесса автоокисления.

Различные пищевые жиры обладают неодинаковой устойчивостью в хранении, так как последняя зависит от жирнокислотного состава, наличия и соотношения различных сопутствующих и добавляемых веществ, особенностей технологии получения и упаковки, условий и сроков хранения. При прочих равных условиях наименее устойчивыми в хранении

являются жидкие растительные масла как содержащие наибольшие количества непредельных жирных кислот.

Таким образом, проблема доведения до потребителя пищевых жиров в практически неизменном состоянии может быть решена лишь при осуществлении комплекса мероприятий, обеспечивающих их защиту от окисления на всех стадиях производства, хранения и реализации.

В настоящее время в нашей стране выпускается широкий ассортимент пищевых жиров, которые в соответствии с общностью происхождения и способов получения можно подразделить на следующие основные группы:

растительные масла;

жиры животные (масло коровье — сливочное и топленое, жиры животные топленые);

жиры, состоящие из смеси натуральных и обработанных растительных масел и животных жиров (маргарин, жиры кондитерские и кулинарные).

Полагаем, что при рассмотрении вопросов устойчивости в хранении различных пищевых жиров целесообразно произвести обобщение по указанным выше группам.

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

В нашей стране пищевые растительные масла в основном получают из семян подсолнечника, хлопчатника, сои, горчицы, а технические — из семян льна, тунга, клещевины, рыжика, конопли.

В настоящее время растительные масла получают двумя способами: прессованием и экстрагированием. Первый основан на механическом отжиме масла из сырья под высоким давлением, второй — на способности некоторых низкокипящих жидкостей (бензина, дихлорэтана) растворять масла и таким образом извлекать их из маслосодержащего продукта. Производится и комплексная обработка маслосодержащего сырья (за исключением сои) — прессование с последующей экстракцией жмыха. Такая обработка обуславливает получение масла высокого качества при хороших экономических показателях.

Как при получении масел прессованием, так и экстрагированием масличные семена измельчаются и подвергаются водно-тепловой обработке (жарению) с целью изменения физико-химических свойств масло-содержащей массы (мятки) с тем, чтобы происходило наиболее полное и быстрое отделение масла.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ В ХРАНЕНИИ

Выше уже указывалось, что растительные масла не являются устойчивыми в отношении автоокисления. Поэтому технологические процессы их выделения стремятся проводить таким образом, чтобы по возможности исключить факторы, способствующие развитию в масле окислительных процессов.

Семена масличных и некоторых других видов растений, из которых получают масла, наряду с маслом содержат различные ценные вещества (белки, витамины, фосфорные соединения и пр.). Поэтому технологические способы выделения масел предусматривают по возможности исключение нежелательных изменений и этих веществ.

Положительное решение всех этих вопросов в значительной степени зависит от качества поступающих на переработку масличных семян и технологических свойств масличного сырья [190].

Формирование технологических свойств масличного сырья является сложной проблемой, в основе которой лежат целенаправленные и обоснованные методы послеуборочной обработки и устойчивого хранения масличных семян. Все приемы обработки и условия хранения семян имеют основную задачу — сохранить их жизнеспособность, а также путем создания необходимых условий обеспечить при этом повышение масличности семян, снижение кислотного числа масла в них, выравнивание влажности отдельных семян и перераспределение влаги между ядром и оболочкой.

Несоблюдение оптимальных условий хранения масличных семян может привести к резкому ухудшению их технологических свойств, невозможности получения из этих масличных семян высококачественного масла. Так, при нарушении нормального

теплообмена семян с окружающей средой может развиться самосогревание, которое сопровождается общим повышением температуры семян. При этом в семенах резко активизируется обмен веществ за счет мобилизации и расходования их запасных веществ — масла.

Вследствие активирования фермента липазы резко усиливается гидролиз масла с накоплением свободных жирных кислот [191]; в масло переходят нежировые вещества, изменяющие его цвет, вкус и запах. Самосогревание семян подсолнечника сопровождается переходом масла в плодовые оболочки, уменьшением сухого веса ядра семян и потемнением его окраски. Недопустимым также является и прорастание семян. Даже начальные стадии прорастания ведут к резкому снижению технологических достоинств масличных семян: содержание масла в них уменьшается, ухудшается его качество, в частности, повышается содержание свободных жирных кислот в масле. Очень значительной оказывается также потеря сухого вещества семян.

В процессе извлечения масла все составные компоненты масличных семян претерпевают изменения. Можно считать [192, 193], что современные способы выделения растительных масел как прессовый, так и экстракционный не исключают возможности возникновения и развития автоокисления выделяемого масла. Скорость и степень окислительных превращений масла являются различными в зависимости от вида масличного растения. Очевидно, это обусловлено особенностями жирнокислотного состава как самого масла, так и наличием и свойствами растворенных в нем веществ. Так, установлено [194], что подсолнечное масло, содержащее 75—80% линолевой кислоты, имеет индукционный период от 288 до 715 ч; при содержании линолевой кислоты от 11 до 15% и олеиновой 79—80% — от 1274 до 2374 ч. В то же время не установлена корреляция между общим содержанием токоферола и индукционным периодом.

В последнее десятилетие в нашей стране осуществлен практически полный переход на выращивание и промышленную переработку семян высокомасличных сортов подсолнечника. Эти сорта содержат в среднем

от 52,3 до 55% масла по сравнению с 31,9—36,1% у низкомасличных сортов [195, 196, 197].

Увеличение масличности семян подсолнечника сопровождается увеличением содержания линолевой кислоты в жирнокислотном составе масла (55,8—60,7%) по сравнению с содержанием этой кислоты в масле семян низкомасличных сортов (44,2—45,6%).

При этом отмечается некоторое снижение содержания олеиновой кислоты в масле высокомасличных сортов семян подсолнечника (28,3—35,2%) по сравнению с содержанием ее в масле семян низкомасличных сортов (45,2—47,6%).

Резкое увеличение линолевой кислоты в составе подсолнечного масла из высокомасличных семян не сопровождается соответствующим увеличением в масле такого природного антиокислителя, как β -токоферола. В связи с этим вырабатываемое в настоящее время подсолнечное масло характеризуется заметной склонностью к автоокислению, а поэтому стала необходимой защита его от окисления на всех стадиях получения.

Устойчивость к окислению масла одной масличной культуры может быть различной и зависит от сорта масличной культуры, например подсолнечника [198], возраста семян [199] и даже их окраски [194].

Важным фактором, снижающим устойчивость растительных масел к окислению атмосферным кислородом, является переход в них в процессе прессования и экстрагирования заметных количеств ионов переходных металлов. Источником появления ионов металлов в растительных маслах в первую очередь являются масличные семена. В частности, известно, что субстраты масличных семян содержат следовые количества различных металлов. В то же время (на примере соевого масла) уже давно показано [200], что снижение качества и устойчивости масла, т. е. инициирование цепных радикальных процессов окисления, происходит под воздействием чрезвычайно малых количеств меди (0,01—0,03 мг/кг) или железа (0,03 мг/кг).

Содержание тяжелых металлов в сырых маслах относительно высоко, и соотношение между отдельными металлами приблизительно отвечает их кон-

центрации в исходном сырье [201]. Сведения о содержании переходных металлов в сырых маслах приведены в табл. 5 [201].

Таблица 5

Количество металлов в сырых растительных маслах

Наименование масла	Содержание, мг/кг		
	меди	железа	никеля
Подсолнечное	0,200	1,855	0,024
Арахисовое	0,301	3,590	0,039
Соевое	0,108	2,530	0,049
Рапсовое	0,255	5,020	0,325

Приведенные в таблице данные следует рассматривать как ориентировочные, так как содержание зольных элементов, в том числе и металлов переменной валентности, подвержено сильным колебаниям [202]. В частности, установлено [199], что наибольшее количество золы, в том числе и содержание железа в сыром масле, отмечено в маслах, вырабатываемых в послеуборочный период (сентябрь).

Таким образом, на стадии выделения растительных масел из масличных семян имеются условия для развития в них процесса автоокисления. В то же время содержание природных ингибиторов, находящихся в масляной фазе масличных семян, является недостаточным, чтобы обеспечить необходимую стабильность выделяемого масла к окислению. Поэтому окисление масла обычно и имеет место уже на самых первых стадиях обработки масличных семян (измельчение, получение мезги).

На последующих стадиях технологического процесса такие природные ингибиторы, как токоферол, фосфатиды, госсипол (при переработке семян хлопчатника) в заметных количествах переходят в масло [203, 204]. Одновременно в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха в результате испарения воды возрастает и интенсификация тепловых воздействий. Все это обуславливает то, что на завершающих стадиях производства (второе прессование или экс-

тракция растворителем) скорость распада гидроперекисей с образованием вторичных термостабильных продуктов окисления значительно превосходит скорость образования гидроперекисей [203, 204]. Поэтому свежевыделенные экспеллерные и экстракционные масла при некотором содержании в них вторичных продуктов окисления (оксикислот, эпокисей, сополимерных веществ, альдегидов и кетонов) могут иметь очень небольшое количество гидроперекисей и обладать достаточной стойкостью при хранении и кулинарной обработке.

Однако высококачественные пищевые жиры не должны содержать ни первичных, ни вторичных продуктов окисления или содержать их в минимальных количествах. Поэтому для масел, выпускаемых для непосредственного употребления в пищу без дополнительной обработки (рафинации), рекомендуется [203, 204] разработка особых технологических схем их получения и очистки (в основном только от механических примесей), которые способствовали бы обогащению масел естественными ингибиторами. Это в свою очередь должно обеспечить получение масел, практически не подверженных окислительным превращениям и устойчивых в хранении.

ВЛИЯНИЕ РАФИНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ В ХРАНЕНИИ

Значительные количества растительных масел выпускаются рафинированными. Некоторые из них тщательной рафинации подвергаются в обязательном порядке (хлопковое, соевое, рапсовое). Многие масла, являющиеся сырьем для производства различных пищевых жиров (маргарин, кулинарные и кондитерские жиры и т. д.), подвергаются рафинации с целью их обезличивания по вкусу и запаху, осветлению и удалению мешающих компонентов.

Рафинирование растительных масел с использованием воздуха при наличии в них следов ионов переходных металлов обуславливает развитие окислительных превращений в маслах и в процессе рафинации.

На различных стадиях рафинации количество металлов в маслах может колебаться. Обычно в процес-

се нейтрализации происходит значительное уменьшение в масле содержания меди и железа [201, 206]. В процессе отбелки и дезодорации содержание металлов может как уменьшаться, так и увеличиваться (табл. 6) [206].

Таблица 6

Содержание металлов на различных стадиях рафинации

Масло	Стадия рафинации	Содержание, мг/кг		
		меди	железа	никеля
Подсолнечное	Сырое	0,200	1,885	0,024
	Нейтрализованное	0,013	0,228	0,020
	Отбеленное	0,074	0,480	0,064
	Дезодорированное	0,049	0,224	0,015
Арахисовое	Сырое	0,301	3,590	0,039
	Нейтрализованное	0,033	1,350	0,020
	Отбеленное	0,027	0,490	0,022
	Дезодорированное	0,060	0,376	0,020
Соевое	Сырое	0,108	2,530	0,049
	Нейтрализованное	0,022	0,380	0,032
	Отбеленное	0,003	0,228	0,020
	Дезодорированное	0,055	0,230	0,005

Из данных таблицы следует, что содержание металлов в сырых маслах выше, чем в рафинированных. Однако авторы цитируемой работы [206] отмечают, что содержащиеся железо и медь в рафинированном масле могут понизить его стабильность на 20—50%.

Почти все исследователи, изучившие изменение содержания металлов в растительных маслах при рафинации, сходятся в одном — в процессе щелочной нейтрализации происходит снижение зольных элементов (в том числе и переходных металлов) в 1,5—4 раза. Но другие виды обработки масла, например промывка водой, могут увеличить содержание металлов в 1,5—3 раза за счет введения элементов с промывной водой [202].

В последние годы разрабатываются способы рафинации масел ионитами. Эти способы могут применяться для снижения кислотности, цветности растительных масел, а также их демеетализации. Имеются данные

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ И УПАКОВКИ
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ
В ХРАНЕНИИ**

о том, что очистка масел на катионообменных смолах может обуславливать значительное снижение содержания в масле различных ионов (например, железа, марганца, меди, цинка). При этом заметно повышается устойчивость масел в хранении. Однако до настоящего времени эти методы носят чисто экспериментальный характер и в практику рафинации масел не внедрены.

На стойкость рафинированных масел при хранении большое влияние может оказать и удаление или разрушение в процессе рафинации природных антиоксидантов в результате сильного и длительного термического воздействия (например, в процессе дезодорации).

С целью подавления окислительных превращений масел в процессе рафинации, в том числе и особенно на стадии дезодорации, предлагается проводить рафинацию в атмосфере инертного газа [207, 208], вводить инактиваторы металлов и, в частности, фосфорную, лимонную, винную и другие кислоты, а также производные этилендиамина и полиэтиленполиамидов [209], а также антиоксиданты — токоферол, бутилгидрокситолуол, пропилгаллат, нордигидрогвайаретовую кислоту, бутилгидрохинон, аскорбилпальмитат и др. При этом показано [210, 211], что эффективным является введение антиоксидантов в сырые масла, т. е. до их рафинации.

Эффективность введения ингибиторов окисления может быть охарактеризована следующим образом: при добавлении 0,05% лимонной кислоты и 0,05% нордигидрогвайаретовой кислоты устойчивость дезодорированного масла повышается в 4—7 раз.

Из выпускаемых в нашей стране пищевых растительных масел подсолнечное масло характеризуется наибольшим содержанием высоконепредельных жирных кислот. В силу этого подсолнечное масло, особенно рафинированное, является неустойчивым в хранении.

В целях повышения стойкости этого масла в него разрешено вводить бутилгидрокситолуол в количестве не более 0,02%, а также бутилгидрокситолуол в синергетической композиции с фосфатидным концентратом (0,1%) и лимонной кислотой (0,005% в расчете на масло).

Длительное хранение растительных масел производят в баках-резервуарах большой емкости. Резервуары для хранения масел покрывают лучеотражающей краской. Считается, что лучшими условиями сохранения масел является температура 4—6°С и относительная влажность воздуха не выше 75%.

Рекомендуется хранить растительные масла в емкостях, изготовленных из нержавеющей стали [212], так как контакт растительного масла с железом нежелателен, особенно при длительном хранении масла. Известны данные продолжительного опыта одновременного хранения различных растительных масел (подсолнечного нерафинированного и рафинированного, соевого нерафинированного, хлопкового нерафинированного) в железной и стеклянной таре, а также таре из кислотоупорного бетона, стойкого к действию масел, жиров, жирных кислот [213, 214]. Результаты физико-химического анализа и изменений органолептических свойств показали, что масла, хранящиеся в железной таре, претерпели значительно более сильные изменения химических и органолептических свойств по сравнению с маслом, хранявшимся в стеклянной таре и резервуарах из кислотоупорного бетона.

Особенно заметно проявилось влияние железа на окислительную порчу подсолнечного и соевого нерафинированных масел (в течение 1 года при температуре 12—22°С). Так, перекисные числа составили, % йода:

в подсолнечном масле — с 0,0261 до 1,6988 (в стеклянной таре — до 0,4321);

в соевом масле — с 0,0080 до 1,3423 (в стеклянной таре — до 0,3011).

Обнаружена прямая зависимость между содержанием в маслах свободных жирных кислот (общее количество) и увеличением концентрации железа в них в течение 8,5 месяцев хранения при 18—22°С в лабораторных резервуарах емкостью 250 см³ — табл. 7 [213].

Свободные жирные кислоты масел, взаимодействуя с металлом внутренней поверхности резервуара, образовывали, вероятно, некоторое количество жирнокис-

Таблица 7

Увеличение содержания железа в маслах
при хранении их в железной таре

Вид масла	Содержание железа, мг/кг		Исходное кислотное число, мг КОН/100 г жира
	в стеклян- ной таре	в железной таре	
Подсолнечное нерафи- нированное	1,08	2,49	3,75
Подсолнечное рафини- рованное	2,11	2,70	0,43
Соевое нерафинирован- ное	1,39	2,25	1,77
Хлопковое нерафиниро- ванное	2,06	4,91	4,00

лых солей железа, которые и явились активными катализаторами окисления масла.

Но если даже допустить, что в растительных маслах, поступивших на хранение, практически отсутствуют ионы переходных металлов, то и эти масла могут подвергаться процессу окисления с заметной скоростью. Это обусловлено тем, что в процессе получения, и особенно в результате рафинации, растительные масла практически лишаются природных антиоксидантов, претерпевают в значительной степени и окислительные превращения. Все это свидетельствует о том, что масла уже не находятся в стадии индукционного периода, а следовательно, предрасположены к развитию в них окислительных процессов.

В частности, именно развитием процесса автоокисления объясняется появление при хранении рафинированных (дезодоризованных) масел, содержащих в заметных количествах линоленовую кислоту, порока вкуса и запаха, называемого реверсией. При этом, например, в соевом дезодорированном масле появляются вкус и запах, характерные для нерафинированного масла.

Установлено, что реверсия тем сильнее, чем больше контакт масла с кислородом и чем длительнее проходил процесс дезодорации.

Экспериментально показано [215], что соевое масло, подвергнутое реверсии, содержит небольшие количества насыщенных и ненасыщенных альдегидов и метилкетонов, из которых главными носителями реверсии признаются гепта-2,4-диэналь, а также окта-2,4-диэналь или цис-гепта-3-эналь, которые могут образовываться только при окислении линоленовой кислоты. Автоокисления и распада даже незначительных количеств линоленовой кислоты достаточно, чтобы вызвать реверсию.

Для развития процесса окисления важным является наличие контакта масла с кислородом воздуха. При этом необходимо иметь в виду, что кислород воздуха относительно хорошо растворяется в жирах [216, 217], а поэтому хранение масел в темноте и даже при пониженных температурах все же не гарантирует их длительную сохранность в отношении процесса окисления. В связи с этим при закладке масел на хранение, при перекачке и выгрузке из железнодорожных цистерн рекомендуется применять устройства, исключающие «вработку» воздуха в масла перед их хранением [207, 217]. Большое значение для снижения скорости окисления имеет и снижение удельной поверхности хранимого в емкости масла. Под удельной поверхностью понимают отношение площади поверхности соприкосновения масла с воздухом к объему масла. Чем больше удельная поверхность, тем больше количество поглощаемого кислорода, а следовательно, и скорость окисления масла. Наиболее эффективным способом защиты растительных масел от окисления при хранении их в больших емкостях является замена атмосферы воздуха на атмосферу азота или углекислого газа («инертных газов»). Для этой цели разработаны соответствующие способы получения инертных газов [207, 216, 218]. Общепризнано, что азот является инертным в отношении процессов окисления жиров. Однако имеются данные, что некоторая часть азота все же может поглощаться и вступать во взаимодействие с жирами в процессе хранения последних в атмосфере азота [219]. Экспериментально показано, что содержание азота в маслах при нахождении в атмосфере газообразного азота может достигать нескольких десятков мг на 100 г масла. Предполагают, что это обусловлено

находящимися в азоте примесями аммиака. Последний образует аммонийные масла со свободными жирными кислотами, а также связывается и неопредельными связями ненасыщенных жирнокислотных остатков.

При кратковременном хранении и для реализации в розничной сети растительные масла разливают в стальные и реже в деревянные (дубовые, буковые или осиновые) бочки, предварительно проклеенные изнутри. Внутренняя поверхность железных бочек и цистерн покрывается пищевым лаком для предотвращения контакта масла с металлом.

Для розничной продажи растительные масла расфасовывают в стеклянные бутылки из бесцветного или полубелого стекла, а также в бутылки из полимерных материалов, например из полихлорвиниловой смолы (ПВС) пищевого качества. Допускается выпуск масел в бидончиках из белой жести. Очевидно, что хранение масла в бутылках должно проводиться в темноте.

Стойкость к окислению при хранении растительных масел, расфасованных в мелкую тару (стеклянные бутылки, пластмассовые фляги и т. п.), может быть значительно увеличена при подборе и использовании соответствующей тары. Например, при применении тары из стекла, окрашенного в коричневый или темно-зеленый цвет, продолжительность хранения может быть увеличена в 1,5—2 раза по сравнению с хранением их в таре из бесцветного стекла [220].

ЖИВОТНЫЕ ЖИРЫ

Животные пищевые твердые жиры, включая сливочное масло, по своему жирнокислотному составу (незначительное содержание высоконепредельных жирных кислот) должны, казалось бы, обладать высокой устойчивостью в хранении. Но они практически не содержат природных антиокислителей, а следовательно, характеризуются коротким индукционным периодом и могут подвергаться интенсивным процессам окислительной порчи, следствием которых являются прогоркание, осаливание и различные другие специфические пороки окислительного происхождения, присущие отдельным животным жирам.

На устойчивость жиров в хранении влияют многие факторы, предшествующие условиям хранения. При этом вместе с общими есть характерные для каждого жира факторы. Поэтому целесообразно рассмотреть их отдельно для сливочного масла, коровьего топленого масла, топленых животных жиров, маргарина, кулинарных и кондитерских жиров.

СЛИВОЧНОЕ МАСЛО

На устойчивость сливочного масла в хранении оказывает влияние большое количество факторов: качество сливок, способ выработки масла, жирнокислотный состав масла, его исходное качество, кислотность плазмы масла, содержание и дисперсность воды в масле, содержание и качество соли, содержание и распределение фосфолипидов, величина масляного зерна, коллоидно-химическая структура масла, содержание воздуха в масле, количество тяжелых металлов и форма их связи, температура хранения, время хранения и т. д.

Влияние качества сырья и технологии производства сливочного масла на его устойчивость в хранении

Влияние качества сырья на устойчивость сливочного масла в хранении. Установлено, что более высокой устойчивостью в хранении обладает сливочное масло, выработанное в пастбищный период, т. е. в летние и ранние осенние месяцы года. Это объясняется главным образом большим содержанием в нем естественных антиокислителей. Немалое значение имеет географическая зона производства масла. Есть области и районы, вырабатывающие постоянно масло, устойчивое в хранении. В то же время известны отдельные группы территориально близко размещенных маслозаводов, которые вырабатывают масло, не отличающееся высокой устойчивостью в хранении, хотя и обладающее в свежесвыработанном виде безупречным качеством по органолептическим показателям. Очевидно, большое значение имеют особенности состава почвы и, следовательно, естественных местных кормов, а также качество воды, используемой для промывки масла.

Район производства молока, перерабатываемого в масло, и время года в большой степени влияют на жир-

нокислотный состав молочного жира [221] и содержание фосфолипидов в молоке [222]. Оба эти фактора тесно связаны со стабильностью масла в хранении. Некоторые исследователи утверждают, что содержание и соотношение непредельных жирных кислот в сливочном масле следует считать главным фактором [223]. По-видимому, это верно только для тех случаев, когда содержание отдельных кислот или сумма их значительно отклоняется от обычного среднего содержания.

Большое значение для устойчивости сливочного масла в хранении имеет вид сливочного масла и способ его изготовления.

Кислосливочное масло изготавливают и употребляют почти во всех странах. В СССР вырабатывают сладкосливочное несоленое (преимущественно) и кислосливочное несоленое, а также небольшое количество соленого сладкосливочного и кислосливочного масла.

Известны данные, что кислосливочное масло обладает достаточной устойчивостью в хранении только при определенных пределах кислотности [224, 225]. В течение длительного времени нами проводились исследования по изучению влияния титруемой кислотности на устойчивость сливочного масла в хранении при -18°C , т. е. определялась зависимость между степенью созревания сливок и устойчивостью в хранении выработанного из них масла. С этой целью вырабатывалось кислосливочное масло с различной кислотностью плазмы. Одновременно исследовалась устойчивость в хранении сладкосливочного масла, содержащего соль (0,8—0,9%), по сравнению с несоленым маслом (табл. 8).

Кислосливочное масло с низкой кислотностью плазмы, а также сладкосливочное характеризовались почти одинаковой устойчивостью. В кислосливочном масле с высокой кислотностью плазмы отмечено интенсивное снижение содержания высокопределельных жирных кислот, а также увеличение окисленности (по пробе с тиобарбитуровой кислотой).

Снижение суммарного содержания высокопределельных жирных кислот (линолевой, линоленовой, арахиновой) с изолированными двойными связями в масле с различной кислотностью плазмы находилось в определенной зависимости от исходной кислотности

Таблица 8

Устойчивость в хранении сливочного масла разных видов

Срок хранения, мес.	Сладкосливочное (44 сбейки)		Кислосливочное (43 сбейки)				Соленое сладкосливочное (16 сбоек)	
	без дефектов, % партий масла	недостаточно чистый вкус и запах, % партий масла	Кислотность плазмы				без дефектов, % партий масла	недостаточно чистый вкус и запах, % партий масла
			до 35° Т		свыше 35° Т			
3	100	—	100	—	100	—	100	—
6	100	—	100	—	100	—	100	—
9	84	16	96	4	53	40	56	—

Таблица 9

Содержание высокопределельных жирных кислот при хранении сливочного масла с разной кислотностью

Образцы	Кислотность плазмы, °T	Содержание непредельных жирных кислот с изолированными связями, %		% снижения по отношению к исходному
		в исходном жире	через 12 месяцев	
1	6,4	3,217	2,68	16,8
2	24,0	3,261	2,55	21,8
3	32,0	3,231	2,34	27,6
4	42,0	3,227	2,08	35,6

плазмы масла (табл. 9). Масло с высокой кислотностью плазмы приобрело сравнительно быстро слабосалистый, слабоокисленный или слабоолеистый вкус и запах, что, очевидно, было связано с отмеченными преобразованиями высокопределельных жирных кислот и накоплением вторичных продуктов окисления.

Известны обоснованные рекомендации по отдельным технологическим режимам сквашивания сливок

для выработки кисломолочного масла, предназначенного или для немедленной реализации, или для длительного хранения [226]. При изготовлении масла для немедленной реализации сливки сквашивают с таким расчетом, чтобы перед сбиванием кислотность их плазмы была в пределах $60-70^{\circ}\text{T}$, а при выработке масла для длительного хранения — $50-60^{\circ}\text{T}$. Кислотность плазмы масла должна быть по этим рекомендациям соответственно в пределах $40-50^{\circ}\text{T}$ и $30-40^{\circ}\text{T}$.

Сравнительно низкую устойчивость в хранении кисломолочного масла с высокой кислотностью плазмы объясняют влиянием меди на процесс окисления масла. По наблюдениям исследователей [227], медь в ионном состоянии не оказывает катализирующего влияния на окисление. При снижении кислотности происходит увеличение связанной с белками меди и повышение ее каталитической активности. Максимум каталитического влияния меди на окисление проявляется при $\text{pH}=3,8-3,9$.

Пищевую поваренную соль вносят в сливочное масло при получении особого вида масла — соленого для придания своеобразного вкуса и некоторого смягчения кормовых привкусов. Существовало прежде мнение, что соль ($0,5-1,8\%$) способствует более длительному хранению масла.

Из опыта хранения сливочного масла в районах Сибири, а также по материалам некоторых зарубежных исследований [224, 225] очевидно, что при температурах плюсовых и $0-10^{\circ}\text{C}$ соленое масло сохраняется несколько лучше, чем несоленое. Общеизвестна роль хлористого натрия в подавлении развития некоторых микроорганизмов, но влияние в таких малых концентрациях, в которых соль содержится в масле, не может быть достаточно эффективным.

Применение температурного режима $-18-20^{\circ}\text{C}$ в камерах хранения сливочного масла исключает активное развитие микрофлоры в масле. Поэтому производство соленого масла в настоящее время объясняется в основном получением продукта, отличающегося вкусовыми особенностями.

В соответствии с большей частью опубликованных данных поваренная соль ускоряет окисление липидов в масле [227, 228].

Мак-Довелл [227] изучал влияние чистого хлористого натрия на качество сладкомолочного масла в хранении. Масло с разной концентрацией внесенной сухой стерильной соли хранилось при -10°C в течение 4—8 месяцев. Исследования подтвердили проокислительное влияние хлористого натрия на молочный жир. В несоленом масле окисление жира протекало менее интенсивно, чем в соленом.

В одном из исследований [225] были проведены комплексные испытания масла, включавшие одновременную выработку из одного сырья соленого и несоленого масла, образцы которого упаковывали в пергамент и алюминиевую фольгу, кашированную пергаментом. Образцы хранили при двух режимах: 1) при комнатной температуре ($18\pm 2^{\circ}\text{C}$) под воздействием воздуха и солнечных лучей; 2) при температуре 4°C и 65% относительной влажности воздуха. В процессе хранения проводили анализы: *химический*, *микробиологический* и *органолептический*.

В результате исследований установлено, что в течение 13, 28 и 48 дней хранения масла при 4 и 18°C хлористый натрий выступал в роли прооксиданта, особенно в присутствии других ускорителей окисления (света), что подтверждалось результатами анализов образцов масла, упакованного в алюминиевую фольгу и пергамент.

По-видимому, решающее значение имеет чистота соли. Вносимая в масло поваренная соль должна содержать хлористого натрия не менее 98—99%. Присутствие в соли меди, железа и других металлов, даже в виде следов, оказывает влияние на интенсивность окислительных процессов.

Проведенное нами исследование (табл. 8) сравнительной устойчивости в хранении при -18°C сладкомолочного несоленого и соленого масла подтвердило прооксидантное действие поваренной соли. Отмечено в соленом масле интенсивное снижение содержания высококонцентрированных жирных кислот и увеличение окисленности (по показателю пробы с тиобарбитуровой кислотой). Почти половина соленого масла за 9 месяцев хранения приобрела слабосолистый или слабоолеистый вкус и запах.

Исследование нами сливочного масла, выработанного в разных районах европейской части СССР (табл. 11), показало, что соленое масло оказалось очень сильно загрязненным тяжелыми металлами: количество меди увеличено (по сравнению с несоленым маслом) более чем в 2 раза, а содержание железа повышается более чем в 5 раз. Поэтому становится объяснимой низкая устойчивость в хранении соленого масла и невозможность его хранения свыше 6 месяцев.

Известна работа по анализу поваренной соли 11 соляных предприятий, расположенных в различных районах СССР [228]. Данные этой работы показали большое различие по содержанию примесей в соли разных месторождений.

Влияние технологии производства сливочного масла на его устойчивость в хранении. Влияние вида технологического оборудования на устойчивость масла в хранении следует рассматривать по крайней мере с двух точек зрения:

1) влияние особенностей технологии изготовления на структуру, состав масла и его свойства, включая устойчивость в хранении;

2) влияние материала внутренней поверхности оборудования на химический состав масла.

Масло, вырабатываемое каждым из распространенных основных способов (преобразование высокожирных сливок — поточный метод, периодическое сбивание, непрерывное сбивание), различается по структуре, химическому составу, кулинарным свойствам и устойчивости в хранении. Особенно важными в данном случае являются свойства масла, формируемые в процессе технологии изготовления и имеющие отношение к его стабильности при хранении.

Жировые шарики в сливках состоят в основном из триглицеридов с различными температурами плавления. Шарики молочного жира сливок покрыты сплошными оболочками, представляющими собой сложный комплекс веществ протеино-фосфатидного состава.

При сбивании сливок (периодическим или непрерывным способом) происходит образование масляного зерна, сопровождаемое разрушением или повреждением оболочек жировых шариков. Фракции

триглицеридов с температурами плавления от 40 до 20°С остаются при сбивании в зернах масла. Более легкоплавкие фракции вытекают из поврежденных оболочек, окружают масляные зерна и образуют непрерывную фазу.

Таким образом, маслу, полученному периодическим сбиванием, свойственна условно «зернистая» структура. Масло «зернистой» структуры при 15°С имеет сравнительно мягкую консистенцию, так как температура плавления непрерывной фазы ниже этой температуры.

При производстве масла способом непрерывного сбивания возможно более сильное расплавление жира в зернах вследствие образования сравнительно большого количества тепла, так как механическое воздействие на сливки в 4—5 раз интенсивнее, чем при периодическом сбивании. Увеличивается поэтому объем фазы свободного жидкого жира, отверждение которого после сбивания приводит в завершении процесса изготовления масла к образованию элементов гомогенной структуры. Структура такого масла занимает промежуточное положение между зернистой и гомогенной.

Масло, выработанное способом преобразования высокожирных сливок, имеет гомогенную структуру. В процессе изготовления масла не образуется зерен, а происходит полное смешение фракций.

Структура масла, распределение поврежденных оболочек жировых шариков, их связь с молочным жиром оказывают немаловажное влияние на устойчивость масла при длительном хранении.

Большое значение для устойчивости масла имеет его водная фаза (16—20% в масле разных видов). Водная фаза образуется частично из плазмы сливок, а частично из промывной воды. Чем меньше размеры отдельных частиц и чем более равномерно они распределены в масле, тем лучше структура масла и выше его устойчивость в микробиологическом отношении [229]. Однако при низкотемпературном хранении в холодильниках (—18÷—20°С) этот фактор, по-видимому, не имеет решающего значения.

В масле, выработанном поточным способом и непрерывным сбиванием, влага содержится в очень тон-

ко диспергированном состоянии. Масло периодического сбивания характеризуется несколько более грубой дисперсией влаги.

Масло, изготовленное разными способами, отличается по содержанию заключенного в нем воздуха. Наименьшее его количество (до 1%) — в масле поточной выработки, наибольшее (до 6—8%) — в масле непрерывного сбивания. В сливочном масле, выработанном методом периодического сбивания, содержится сравнительно небольшое количество воздуха — в среднем 2—4% [230].

Некоторые отличия существуют в масле разных способов выработки по содержанию сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО), в том числе молочного сахара и белков, способных вовлекаться в химические реакции при хранении. Наибольшее количество СОМО — в масле, полученном поточным способом из высокожирных сливок, наименьшее — в масле, полученном периодическим сбиванием.

Вопрос устойчивости сливочного масла разных способов изготовления изучался в нашей стране в период распространения способа получения масла преобразованием высокожирных сливок. Масло поточного метода в то время характеризовалось лучшей стабильностью при хранении по сравнению с маслом, вырабатываемым способом сбивания в несовершенных маслоизготовителях.

За последнее десятилетие маслодельная промышленность в СССР переоснащена более совершенным оборудованием для изготовления масла разными способами. Вопрос сравнительной устойчивости масла в длительном хранении вновь стал актуальным.

Сравнительная устойчивость масла, полученного периодическим и непрерывным сбиванием, а также поточным методом изучалась нами на опытно-производственных партиях, вырабатываемых в течение ряда лет. Партии масла изготавливались в пастбищный период года. Хранение осуществлялось при стабильной температуре -18°C , за исключением специально проводимой работы по хранению масла при -15°C . В процессе хранения определялись органолептические показатели качества масла (табл. 10), перекисное число жира, степень окисленности масла

по пробе с тиобарбитуровой кислотой, кислотность плазмы, кислотность масла, кислотность жира, содержание высоконепредельных жирных кислот.

Таблица 10

Сравнительная устойчивость в хранении сливочного масла, выработанного разными способами

Способ выработки		Вид масла	Средняя комиссия оценка масла по вкусу и запаху					
			исходное	Срок хранения, месяцы				
				3	6	9	12	15
Сбивание ческое	периоди-	Сладко- сливочное	43,0	43,0	43,0	42,8	42,5	41,9
Сбивание ное	непрерыв-	Сладко- сливочное	43,0	43,0	43,0	42,6	—	—
Поточный		Сладко- сливочное	43,0	43,0	43,0	42,5	42,1	41,1
Сбивание ческое	периоди-	Кислосли- вочное	43,0	43,0	43,0	42,6	41,8	41,3
Сбивание ное	непрерыв-	Кислосли- вочное	43,0	43,0	43,0	42,5	—	—

Примечание. Данные по маслу, выработанному способом непрерывного сбивания, представлены за период хранения 9 месяцев.

Из таблицы видно, что независимо от способа выработки, масло сохранилось при -18°C одинаково хорошо в течение 6 месяцев. К 9 месяцам появились незначительные изменения во вкусе и запахе. Масло периодического сбивания хранилось несколько лучше по сравнению с маслом, изготовленным непрерывным сбиванием и поточным методом. Однако эта разница не столь существенна. Даже после 15 месяцев хранения сливочное масло независимо от способа выработки остается в высшем сорте (предельная оценка по вкусу и запаху для высшего сорта — 41 балл).

Полученные данные физико-химических исследований (перекисное число жира, степень окисленности масла по пробе с тиобарбитуровой кислотой, содержание в масле высоконепредельных жирных кислот) согласовались с результатами органолептического анализа.

Это позволило сделать заключение, что масло всех трех способов изготовления обладает достаточной устойчивостью к окислительным процессам в хранении. По-видимому, пока нет оснований считать фактор способа изготовления в качестве решающего при оценке устойчивости масла в хранении при $-18 \div -20^\circ \text{C}$.

Влияние внутренней поверхности оборудования, соприкасающейся с молоком, сливками, маслом, заключается в возможности перехода незначительных количеств металлов в сливочное масло.

В последние годы большое внимание при изучении вопросов устойчивости сливочного масла к окислительным процессам при хранении обращается на влияние металлов с переменной валентностью. Как указывалось выше, металлы-катализаторы окисления располагаются по степени снижения активности в порядке: медь, железо, марганец, кобальт, никель.

Железо в ионной форме более активно, чем медь. Однако в сливочном масле железо немедленно связывается с белками. Активность этого комплекса по сравнению с белковыми соединениями меди во много раз меньше [224]. Медь признается наиболее активным элементом, вызывающим понижение устойчивости к окислительным процессам в сливочном масле при холодильном хранении [224, 231, 232, 233, 234]. Медь влияет на изменение цвета масла, при хранении масло обесцвечивается [235]. Железо при попадании в масло в количествах, больших чем $0,8 \text{ мг/кг}$, может вызвать появление порока «металлический привкус» [236], в то время как медь даже в значительно превышающих количествах ($1,25 \text{ мг/кг}$) не вызывает сама по себе появления характерного привкуса металла [232].

По данным Менгера [237] и других исследователей [238], сильно различается по своему проокислительному эффекту природная медь в масле и медь, внесенная в масло при обработке молока, сливок, изготовлении масла — от оборудования, воды, трубопроводов, кранов, поваренной соли и т. д. Загрязнение сливочного масла медью — явление, распространенное во всех странах. Даже при использовании современного оборудования, почти лишенного медных,

латунных и бронзовых деталей, попадание в масло меди из металлических сплавов оборудования, промывной воды и поваренной соли достаточно велико. Известны данные по изменениям в содержании меди на разных стадиях процесса непрерывного производства масла способом сбивания от сливок до готового масла [239], которые свидетельствуют о большом различии по содержанию меди в сырье, промежуточных продуктах, побочных продуктах и масле. Эта работа показала, что медь связывается в первую очередь с нежировыми компонентами сливок и масла и что количество меди в масле находится в зависимости от способа изготовления масла, его структуры и содержания в нем различных нежировых компонентов молока (фосфолипидов, молочных белков, остатков оболочек жировых шариков).

Большинство исследователей утверждают, что наиболее сильное проокислительное действие меди проявляется в кисломолочном масле, т. е. при повышенной кислотности плазмы масла. В сладкомолочном и кисломолочном масле с низкой кислотностью плазмы влияние загрязнения внесенной медью проявляется в значительно меньшей степени. Однако известны данные о сильном проокислительном эффекте меди и в сладкомолочном масле, что свидетельствует о сложности механизма образования комплексов меди и их влиянии на процессы окисления. При весьма высокой кислотности плазмы сливочное масло может сохраняться длительное время, если содержит мало меди [224, 237]. В то же время при одинаковом содержании меди в сладкомолочном и кисломолочном масле последнее подвергается окислительному прогорканию гораздо быстрее.

Вышеупомянутые исследователи указывают различные предельные содержания меди в сливочном масле (от $0,05$ до $1,2 \text{ мг/кг}$). Иногда загрязнение масла медью бывает до $5,15 \text{ мг/кг}$ [225]. В некоторых случаях увеличенное в несколько раз против условно допустимых количеств меди не приводило к снижению устойчивости масла при хранении на холодильниках. По-видимому, не столько общее содержание меди, сколько «активная» медь оказывает влияние на скорость окисления молочного жира и фосфолипидов.

дов в масле. К сожалению, существующие методы определения меди не позволяют различать «активные» и «неактивные» формы связи меди с другими компонентами сливочного масла.

В литературе почти отсутствуют данные о содержании меди в сливочном масле, вырабатываемом в нашей стране. Проводились лишь отдельные исследования [240], которые подтвердили большую значимость содержания меди в масле, предназначенном для хранения. Схемы производства и виды вырабатываемого масла в нашей стране значительно отличаются от схем и видов масла, принятых в большинстве других стран. По этой причине данные зарубежных исследователей и рекомендации не могут быть полностью приняты в наших условиях без дополнительного анализа.

С целью установления содержания различных металлов, включая медь, были проанализированы опытно-производственные партии сладкосливочного и кислосливочного масла поточного способа производства, выработанные в нескольких районах европейской части СССР (табл. 11), с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии [241, 242].

Судя по приведенным данным, содержание элементов в сливочном масле, выработанном в разных районах, неодинаково. В соленом масле — наибольшее загрязнение тяжелыми металлами — количество меди увеличено более чем в 2 раза, содержание железа повышено более чем в 5 раз. Поэтому становится объяснимой низкая устойчивость в хранении соленого масла и невозможность его хранения более 6 месяцев.

Полученные результаты показывают также, что среднее содержание меди в масле превышает количество, считающееся предельно допустимым. Возможно это объясняется высоким содержанием неактивной меди в продукте, которая, как известно, не оказывает сильным каталитическим действием на процессы окисления.

Содержание железа в исследованных образцах сливочного масла незначительно отличается от количеств, приводимых в других работах. Считается, что содержание железа в пределах 1,0—1,5 мг/кг не ока-

Таблица 11

Средние данные по содержанию элементов в сливочном масле, выработанном в некоторых районах европейской части СССР

Районы СССР	Количество образцов	Элементы, мг/кг					
		Cu	Fe	Ni	Mn	Ca	Mg
<i>Несоленое сладкосливочное и кислосливочное масло</i>							
Латвийская ССР (2 завода)	58	0,82	1,57	0,2	0,05	144,4	14,4
Литовская ССР (2 завода)	69	1,1	2,5	0,45	0,08	156,2	49,4
Владимирская обл. (8 заводов)	33	1,45	1,84	—	0,10	168,2	19,0
Краснодарский край (2 завода)	58	1,26	2,15	—	0,04	171,8	21,2

Соленое сладкосливочное масло

Краснодарский край (2 завода)	45	2,80	11,24	—	0,19	189,0	25,0
---	----	------	-------	---	------	-------	------

зывает отрицательного влияния на устойчивость сливочного масла.

С целью установления влияния количества меди на устойчивость в хранении исследовалось масло от одного завода, одного вида и способа выработки (табл. 12).

Из этих данных видно, что устойчивость при хранении находится в обратной зависимости от содержа-

Таблица 12

Устойчивость в хранении сладкосливочного масла поточного способа Смиленского завода

Ванна	Содержание меди, мг/кг	Балльная оценка (по вкусу и запаху) после года хранения
77	0,30	42,41
78	0,99	41,90
79	0,73	42,06

ния меди в отдельных сбоях. Вероятно, масло различных сбоек отличалось содержанием меди, внесенной в процессе производства, так как сырье использовано одного и того же микрорайона.

Влияние условий хранения и упаковки сливочного масла на его устойчивость в хранении

Производство и хранение сливочного масла 20—25 лет назад существенно отличались от нынешних. Условия выработки масла почти во всех странах, в том числе и в Советском Союзе, были таковы, что трудно было предъявлять к маслу высокие санитарно-гигиенические требования. Значительная часть масла по этим причинам вырабатывалась среднего качества и не могла выдержать длительного срока хранения. Сеть холодильников была недостаточна, а в камерах хранения масла, как правило, не поддерживались стабильно низкие температуры. Дефекты вкуса масла в результате окислительных процессов встречались реже, так как окисление масла предотвращалось восстанавливающим действием бактериальной флоры. Дефекты вкуса и запаха были поэтому в основном кормового или бактериального происхождения.

Переоснащение маслодельной отрасли промышленности новым оборудованием позволило резко снизить микробиологическую обсемененность закладываемого на хранение масла. Одновременно с этим для хранения масла стали применять низкие постоянные температуры —18÷—20° С.

Микробиологические процессы при температурах ниже —12÷—15° С не играют существенной роли в образовании дефектов вкуса и запаха масла. При низкотемпературном хранении преобладает химический вид порчи масла, характеризующийся главным образом окислением молочного жира или фосфолипидов. Большинство возбудителей порчи биологического характера при минусовых температурах инактивируется, за исключением только некоторых видов плесеней. Более существенными становятся факторы, влияющие на развитие пороков вкуса и запаха вследствие окислительных процессов в масле. Окислитель-

ные процессы наиболее интенсивно протекают в поверхностных слоях монолитов масла. Направление и развитие химических реакций самоокисления зависят от различных факторов и условий, которые необходимо учитывать.

Причины, влияющие практически весьма сильно на направление и интенсивность химических процессов в сливочном масле при его хранении, приводят не сразу, а по истечении определенных сроков хранения к появлению дефектов вкуса и запаха, т. е. внешнему проявлению протекающих окислительных и гидролитических реакций.

Одним из основных факторов, влияющих на устойчивость сливочного масла в отношении окислительной порчи, является температура, поддерживаемая в камерах холодильников, при транспортировании и реализации масла.

В последние годы опубликовано много данных по оптимальным температурным режимам длительного хранения сливочного масла. Это объясняется тем, что в течение нескольких лет в различных странах существовала проблема продолжительного хранения сливочного масла, обусловленная рядом причин. В одних странах накапливались периодически некоторые избытки масла с необходимостью последующей реализации его на протяжении длительного времени. В некоторых случаях необходимо было транспортировать сливочное масло в другие страны, а следовательно, и принимать меры к сохранению его. Наконец, известный факт о более высокой пищевой ценности «пастбищного» масла вынуждал сохранять такое масло возможно продолжительное время, т. е. до следующего летнего сезона.

Сейчас не вызывает сомнения преимущество в использовании низких минусовых температур при продолжительном хранении сливочного масла с минимальным изменением его качества. Однако известны различные мнения в разных странах по конкретным режимам хранения масла в зависимости от оснащения холодильным оборудованием, принятых сроков хранения, специфики реализации масла или недостаточной изученности вопроса. Поэтому в одних случаях считают возможным ограничиться для всех или

отдельных видов масла температурой $-12 \div -14^{\circ}\text{C}$, в других работах высказывается необходимость применения более низких температур. Имеются сведения о целесообразности использования ступенчатого режима хранения: до 6 месяцев -10°C , а в дальнейшем в камере с температурой -18°C .

Использование весьма низких температур — от -18 до -26°C с быстрым предварительным охлаждением блоков масла в камерах туннельного типа при $-30 \div -35^{\circ}\text{C}$ с интенсивной вентиляцией воздуха известно в практике хранения масла в США. Но признается нецелесообразным по экономическим соображениям применение температур ниже $-18 \div -20^{\circ}\text{C}$ [243].

В сливочном масле микробиологические и ферментативные процессы могут протекать даже при минусовых температурах, близких к 0°C . Несмотря на то что при $-8 \div -10^{\circ}\text{C}$ эти процессы весьма сильно замедляются, они не прекращаются полностью [243, 244].

Рядом работ показано, что при $0 \div -2^{\circ}\text{C}$ микроорганизмы в масле размножаются и могут вызывать интенсивную порчу его. Температура, при которой приостанавливается рост микроорганизмов в сладкосливочном масле, -8°C . В соленом масле незначительный рост микрофлоры наблюдается даже при $-9 \div -11^{\circ}\text{C}$ [243], что объясняется снижением точки замерзания плазмы масла при повышенной концентрации соли. Почти во всех работах подтверждается, что при -15°C и ниже микроорганизмы в масле отмирают.

Влияние ферментов в масле при низких минусовых температурах почти не изучено. Окислительные же процессы продолжают протекать довольно интенсивно и при более низких температурах.

Важное условие сохранения качества масла в течение продолжительного времени — быстрая отправка его с производства на холодильники.

При поступлении масла на холодильник его рекомендуется быстро охлаждать на всю глубину монолита до $-16 \div -18^{\circ}\text{C}$. Обычно это достигается промораживанием масла в морозильных камерах. Быстрое замораживание масла не может дать поло-

жительного эффекта только в том случае, если в масле есть скрытые пороки, вследствие которых масло склонно к преждевременному снижению качества.

При промораживании масла его нельзя складывать в плотные штабеля. Масло обладает низкой теплопроводностью, поэтому охлаждение его происходит весьма медленно. Кроме того, замерзание (кристаллизация) влаги в масле сопровождается выделением тепла (за счет теплоты кристаллообразования). В результате этого температура в монолите может в этот период повыситься на $2-4^{\circ}\text{C}$. С целью быстрого отвода тепла рекомендуется укладка блоков в «шахматном» порядке в камерах с температурой -25°C . После замораживания блоки масла укладывают в камерах для длительного хранения.

Ввиду того, что нет единого мнения об оптимально целесообразной температуре длительного хранения сливочного масла, нами изучалось влияние двух температурных режимов: -15°C и -18°C на сохранение качества партий масла, выработанных поточным способом (сладкосливочное) и периодическим сбиванием (сладкосливочное и кислосливочное). При поступлении опытных партий масла на холодильник каждую сбойку разделяли на 2 равные части, которые после замораживания помещали в отдельные камеры со стабильными температурами -15°C и -18°C . В камерах ящики с маслом хранились в течение более 12 месяцев. В исходном масле и периодически во время хранения определяли органолептические и химические показатели качества.

После 6 месяцев хранения не произошло значительных изменений в оценке качества масла независимо от вида масла, способа его производства и температуры хранения.

Через 12 месяцев хранения выявлено существенное различие в содержании высоконепредельных жирных кислот. В образцах сладкосливочного масла, выработанного методом сбивания, хранившихся при -15°C , содержание указанных кислот уменьшилось в среднем на 10,2% по отношению к исходному, а при -18°C — соответственно на 3,6%. Таким образом, интенсивность изменений высоконепредельных жирных кислот в образцах масла, хранившихся при

—15°С, оказалась в 2,8 раза выше по сравнению с образцами, хранившимися при —18°С.

Такое же различие наблюдалось и в образцах масла других видов. В кисломолочном масле при —15°С интенсивность снижения высоконепредельных кислот оказалась выше соответственно в 1,5 раза, а в образцах масла, выработанного методом преобразования высокожирных сливок, — в 2,7 раза.

Значительное различие выявлено также в органолептической оценке вкуса и запаха.

Во всех образцах масла, хранившихся при —18°С, к 12 месяцам хранения наблюдалось лишь ослабление аромата, но не ощущалось пороков вкуса и запаха.

В образцах, хранившихся при —15°С, зафиксирован недостаточно чистый вкус и запах, а в некоторых образцах — привкус окисленности.

По результатам определения степени окисления масла по пробе с тиобарбитуровой кислотой после 12 месяцев хранения стало очевидным, что при хранении сливочного несоленого масла при —15°С по сравнению с хранением при —18°С заметно возрастает количество продуктов реакций, образовавшихся в результате глубоких окислительных превращений (в 1,1—1,2 раза), т. е. при длительном хранении сливочного несоленого масла даже сравнительно небольшое понижение температурного режима (на 3°С) оказывает существенное влияние на замедление окислительных процессов, а следовательно, и устойчивость масла.

В процессе хранения сливочного масла его поверхность подвергается окислению в большей степени по сравнению с глубинными слоями ввиду постоянного воздействия окружающего кислорода воздуха, контакта с упаковочным материалом, а в некоторых случаях — влияния света. Изменения на поверхности сливочного масла почти всегда связаны также с изменением содержания в нем влаги, зависящего от относительной влажности воздуха и свойств материала упаковки.

При хранении на монолите или брусках расфасованного масла может образоваться штафф — слой масла мажеобразной консистенции, темно-желтого

цвета, с затхлым запахом и привкусом, непригодный для непосредственного пищевого использования.

Существовали различные суждения о причинах образования штаффа и процессах, происходящих при этом. Хранение масла при положительных температурах способствует образованию более интенсивного штаффа [245], что объясняется микробиологическими и окислительными процессами. Достаточно низкие минусовые температуры не предохраняют масло от штаффоподобных образований, хотя не отмечается при этом развития плесеней и бактерий на поверхности [246].

Увеличивающаяся выработка фасованного масла и необходимость хранения его в течение различных сроков еще в большей степени обострили интерес к выяснению процессов изменения масла на его поверхности. Следует учитывать, что при переходе от крупных блоков к мелкой расфасовке значительно увеличивается общая и удельная поверхность соприкосновения масла с воздухом или упаковкой. Так, блок масла весом 20 кг с размерами 228×380×253 мм имеет удельную поверхность 24 мм²/г, в то же время удельная поверхность бруска масла весом 200 г и размерами 25×100×80 мм составляет 125 мм²/г. Соответственно возрастанию суммарной поверхности увеличивается возможная площадь и объем окисленного масла.

Хранение блочного и расфасованного масла осуществляется на практике при различных температурах — от +20 до —18÷—24°С в зависимости от назначения и срока хранения масла. Совершенно недопустимо хранить масло даже в течение короткого времени, включая домашние условия, при температуре 10—12°С в обычном пергаменте и особенно при одновременном действии света. В этих условиях наряду с интенсивной микробиологической и окислительной порчей поверхности ухудшение качества протекает в толще масла почти с такой же скоростью, как и на поверхности.

На складах торгующих организаций допускается хранение масла при температуре несколько выше —2°С при сроке его хранения не более 0,5 месяца.

В магазинах допускается хранение масла в холодильниках (шкафах или камерах) при температуре 6—8° С (не выше) в течение 3—5 дней.

В домашних условиях масло хранят нередко в течение 3—10 дней при различных плюсовых температурах.

При плюсовых низких температурах (4—8° С) параллельно с образованием штаффа, толщина которого может постепенно увеличиться до 1—2 мм (в течение 0,5—1 месяца в зависимости от условий хранения), снижается содержание воды и возрастает кислотность плазмы масла и молочного жира. Причем в поверхностных слоях масла эти процессы происходят в значительно большей степени, чем в глубинных слоях. Так, при 5—7° С слой штаффа в сладкосливочном несоленом масле, завернутом в обычный растительный пергамент, за 6 месяцев опытного хранения увеличился до 3,5 мм. Содержание воды в этом слое к указанному сроку хранения составляло всего 5,7—7% (исходная влажность 16%), тогда как внутри монолита оно понизилось только на 0,8—1,4%. Кислотность плазмы на поверхности масла по сравнению с глубинными слоями была выше почти в 2 раза, кислотность жира — почти в 4 раза [247].

Под влиянием света (особенно коротких волн его) сливочное масло портится очень быстро с появлением салостого привкуса при одновременном обесцвечивании масла. Каталитическому действию лучей света на окисление поверхности сливочного масла почти не препятствует обычный растительный пергамент. В большинстве случаев масло, завернутое в пергамент, хранят в светозащищенных помещениях, камерах холодильников и упакованными в картонную или дощатую тару емкостью 20 кг. Прямому воздействию света подвергается только незначительная часть сливочного масла перед реализацией покупателю или в домашних условиях.

Длительное хранение масла даже без доступа света и при низких минусовых температурах вызывает изменения его поверхности, отличающиеся от тех, которые протекают под влиянием света. Образуется штафф толщиной от 0,1—2,00 мм, при анализе которого обнаруживается значительная обезвоженность

его по сравнению с глубинными слоями масла [248, 249].

Интенсивность обезвоживания поверхности масла зависит от разных факторов, из которых основными являются: паропроницаемость упаковки, температура хранения, относительная влажность воздуха в камере холодильника и содержание соли в масле.

Испарение влаги с поверхности масла ускоряется при повышении температуры и увеличении интенсивности движения воздуха в камере. Наличие растворенной соли препятствует испарению влаги и, наоборот, может способствовать поглощению влаги извне, а вследствие этого влажность поверхностного слоя соленого сливочного масла может увеличиться в условиях температуры около 0° С и 95—100%-ной относительной влажности воздуха.

Снижение содержания воды в поверхностном слое масла само по себе не обуславливает процесса окисления [248] и может происходить независимо от окисления жира.

В сливочном масле содержится значительное количество воздуха в виде пузырьков и воздушных прослоек. Понт и Рогерс [250] показали, что при содержании 5% воздуха в масле количество пузырьков в одном кубическом сантиметре с весьма развитой удельной поверхностью достигает 40 000. При этом поверхность раздела масла и включенного воздуха в блоке 20 кг примерно в 100 раз больше, чем площади внешней поверхности. Этого количества воздуха вполне достаточно для нормального течения реакций окисления.

Отсюда можно заключить, что в обычных условиях хранения, в том числе при сравнительно низких минусовых температурах (—12÷—20° С), окисление поверхностного слоя является результатом каталитического влияния некоторых веществ упаковочных материалов. В зависимости от степени паропроницаемости упаковочного пергамента обезвоживание поверхностных слоев масла протекает параллельно с процессами окисления.

Исследования, проведенные в лабораторных условиях [251], показали, что в контакте с растительным пергаментом (содержание в нем меди 30 мг/кг) мас-

ло более интенсивно подвергалось окислению на поверхности при одновременном частичном обезвоживании масла через пергаментную упаковку по сравнению с образцами масла, не обернутыми пергаментом, но сохраняемыми в одних и тех же условиях — в темноте с доступом воздуха. На глубине более 2,0 мм степень окисления оказалась примерно одинаковой во всех образцах, т. е. влияние внешних факторов не оказывало воздействия на процессы окисления в глубинных слоях.

Хайсс [249] экспериментально показал, что для различных условий хранения (температуры и относительной влажности воздуха), величин паропроницаемости упаковочного материала и самого масла (или другого пищевого жира) можно рассчитать критическую толщину видимого штаффа, т. е. возникающего вследствие только обезвоживания. Продолжительность хранения масла, упакованного в высококачественный растительный пергамент (без учета влияния содержания в нем веществ, катализирующих окислительные процессы), увеличивается на 10% по сравнению с неупакованным маслом. Ввиду этого большим преимуществом обладает алюминиевая фольга, кашированная пергаментом, или другой материал, не обладающий или обладающий в незначительной степени паропроницаемостью. Упаковка масла в обычный пергамент, особенно не контролируемый по содержанию меди, эффективна только при кратковременном хранении масла до реализации [252].

Исследователи считают, что не только паро- и газопроницаемость упаковочных материалов и наличие воздуха в масле, но и в неменьшей степени содержание в составе этих материалов меди и других металлов переменной валентности являются решающими в изменении поверхности сливочного масла и других пищевых жиров [248, 250, 252, 253].

Наиболее распространенным видом упаковочного материала для сливочного масла в настоящее время является обычный растительный пергамент марок «А» или «Б», отличающихся степенью плотности. Для фасованного масла наряду с пергаментом начинает находить применение алюминиевая фольга, кашированная пергаментом. В ряде стран алюминиевая

фольга считается обязательным видом упаковки для фасованного масла.

С целью выяснения влияния свойств упаковочных материалов на устойчивость длительно сохраняемого масла нами проведена работа над большой опытно-производственной партией масла, блоки которого были завернуты в алюминиевую фольгу, кашированную подпергаментом, с повышенным содержанием меди, а также разные образцы пергаментов, отличающиеся по величине плотности, паропроницаемости и содержанию меди (табл. 13).

Таблица 13

Характеристика упаковочных материалов

Вид упаковки	Паропроницаемость, г/м ² в сутки	Содержание меди, мг/кг
Кашированная фольга . .	0	15,4
Фольга А, 70 г/м ² . . .	36,6	7,1
Пергамент Б, 55 г/м ² . .	41,3	5,3
Пергамент Б, обработанный 1%-ной соляной кислотой и промытый дистиллированной водой	43,0	1,5

Примечание. Данные по паропроницаемости и содержанию меди — средние из 8 образцов.

Длительное хранение масла в 4 вариантах упаковки осуществлялось при —18°С. В процессе хранения изучалось изменение окисленности поверхности масла по слоям, изменение влажности и величины слоя штаффа — видимого и невидимого.

Результаты исследований показали, что алюминиевая фольга предотвращает образование видимого штаффа масла, но высокое содержание меди в подпергаменте, используемом для каширования фольги, катализирует окисление масла в поверхностном слое.

Кислосливочное масло, завернутое в пергамент «А» с повышенным содержанием меди в сравнении с пергаментом «Б», но с более низким показателем проницаемости, характеризовалось несколько более интенсивным окислением масла на поверхности (рис. 2).

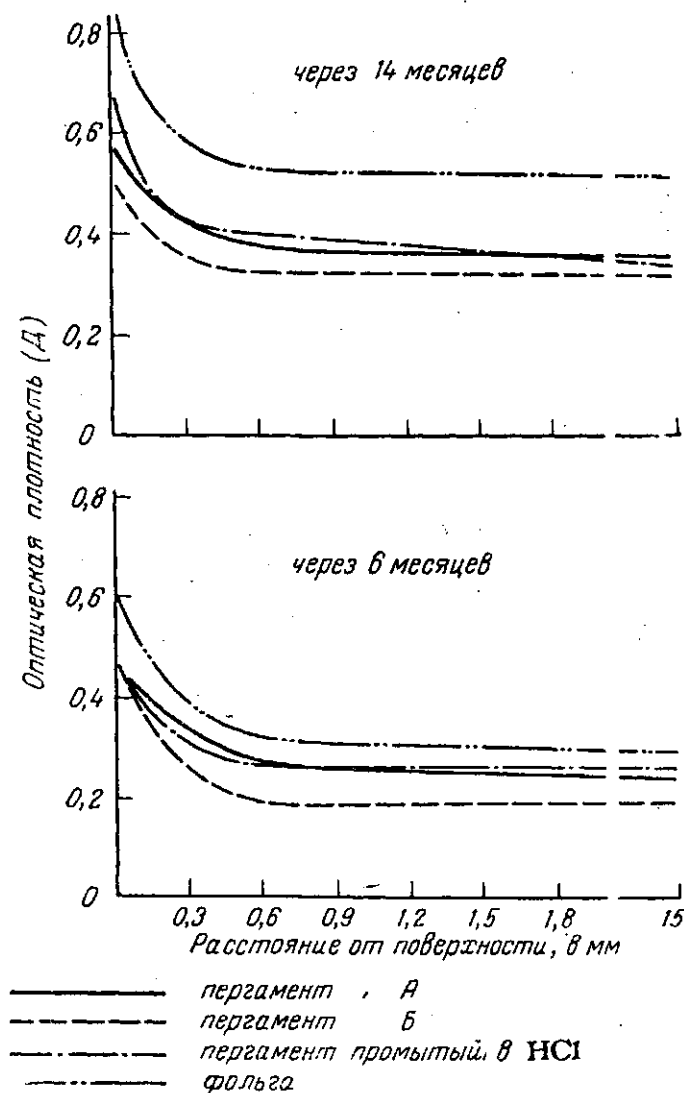


Рис. 2. Окисленность поверхностного слоя кислосливочного масла в зависимости от вида упаковки

Известно, что в ряде стран предъявляют очень высокие требования к качеству пергамента для упаковки масла в отношении загрязнения медью.

Проведенная органолептическая оценка масла в блоках показала, что в масле, упакованном в обработанный соляной кислотой пергамент, освобожденный в значительной степени от меди, но обладающий большой паропрооницаемостью, хуже, чем в других образцах, сохранился первоначальный вкус и аромат вследствие потери летучих ароматических веществ.

Упаковочный материал с использованием алюминиевой фольги надежно предохраняет поверхность монолита масла от потерь влаги и образования видимого штаффа независимо от толщины фольги (10—15 мм), от типа и влагонепроницаемости пергамента или подпергамента, входящего в состав комплексного материала, а также используемого пищевого лака или типа применяемого клея. Величина (глубина) штаффа находится в прямой зависимости от влагонепроницаемости упаковочного материала.

Сливочное масло содержит незначительное количество естественных антиокислителей, а поэтому обычно при оценке устойчивости сливочного масла к окислению их практически не принимают во внимание. Не разрешено использование фенольных антиокислителей (бутилоксианизола, бутилокситолуола и других) для предохранения сливочного масла от окислительных процессов. Это объясняется особо высокими пищевыми и вкусовыми достоинствами и очень широким непосредственным употреблением сливочного масла в качестве диетического продукта и для питания детей.

Исследования по стабилизации в хранении сливочного масла антиокислителями подтверждают химическую эффективность их действия [254], но практического применения антиокислители не нашли для предохранения сливочного масла от окисления. В случае же очень малых концентраций в масле, особенно при температуре хранения масла 5° С, бутилоксианизол и бутилокситолуол оказываются неэффективными [255].

Более перспективно использование для этой цели синергистов. Одним из таких синергистов, безвредных для организма человека, в концентрациях, рекомендуемых для внесения в сливочное масло при его выработ-

ке, является лимонная кислота [256]. Однако не во всех случаях синергетическое действие лимонной кислоты бывает одинаково успешным. Предстоит выяснить механизм действия лимонной кислоты, а также других синергистов при наличии в масле различных веществ влияющих каким-либо образом на скорость окисления его липидов.

Опыты, проводимые исследователями по выяснению эффективности растворов кристаллического β -каротина, введенного в сливочное масло, показали его положительное влияние: образцы масла, окрашенные каротином, оказались более стойкими в хранении по сравнению с контрольными образцами [257]. Однако имеются данные и о двойственном действии каротина при самоокислении молочного жира [258].

Представляет интерес приготовление сливочного масла, включая сбивание сливок, промывку масла водой и обработку масляного зерна, под вакуумом с последующим введением веществ, тормозящих окисление жира (бутилокси-толуол) и предотвращающих развитие плесеней (сорбиновая кислота). В результате получают масло, обладающее высокой устойчивостью в хранении при 30—32° С [259]. Измененным вариантом является вакуумная обработка масла в сочетании со сбиванием сливок в атмосфере азота, которая предложена шведскими специалистами.

ТОПЛЕНОЕ КОРОВЬЕ МАСЛО

Топленое масло вырабатывают из сливочного масла вытапливанием молочного жира и отделением его от плазмы до остаточного содержания влаги в жире не более 1%. Топленое масло — высококалорийный продукт, более устойчивый к окислению по сравнению с исходным сливочным маслом, менее требовательный к условиям хранения и транспортирования.

Влияние процесса получения топленого масла на его устойчивость в хранении

В выработке топленого масла руководствуются правилом — получить пищевой жир с лучшими пищевыми достоинствами и показателями качества, чем ис-

ходное сырье. Поэтому основным условием получения топленого масла с хорошими органолептическими свойствами и устойчивого в хранении является качество сырья, т. е. сливочного масла (реже — сливок). Но в практике производства топленого масла часто перетавливают сливочное масло, имеющее значительные дефекты вкуса, аромата, структуры или отклонения в химическом составе. Допускается использовать для перетопки «зачистки» блоков сливочного масла, т. е. участки поверхности, имеющие штафф, с которым масло не допускается в реализацию.

Большинство соединений, обуславливающих дефекты вкуса и запаха масла, а также катализирующих окислительные процессы в жире, растворимы в воде, т. е. они сосредоточены в водной фазе, молока и сливок, а впоследствии — в плазме масла, или находятся на границе раздела *жир/плазма*.

Лишь в случае глубоких окислительных превращений молочного жира, например, при длительном хранении сливочного масла в неблагоприятных условиях могут произойти существенные изменения в жировой части масла с образованием и накоплением не растворимых в воде соединений.

Поэтому, чем тщательнее производится вытапливание молочного жира и промывка его водой (сепарирование) от плазмы, включающей возможные остатки белковых веществ, тем более стабильно в хранении топленое масло при соблюдении технологических режимов его получения (температура, продолжительность процесса, качество оборудования и т. д.).

Из свежеработанного высокосортного сливочного масла (или свежих однородных сливок без дефектов вкуса и запаха) можно получить очень стойкий в хранении молочный жир, способный стабильно сохраняться при минусовых температурах более двух лет без снижения органолептических свойств [260].

Наоборот, низкое качество исходного сырья по органолептическим показателям, кислотному числу молочного жира и плазмы, перекисному числу молочного жира является основанием к получению недостаточно стойкого в хранении топленого масла.

Так как процесс получения топленого масла протекает в водной среде и при повышенной температуре,

могут создаться условия для реакций гидролиза и окисления молочного жира. По существующей технологии производства топленого масла на поточной линии для понижения вязкости расплавленного масла и улучшения сепарирования жира рекомендуется добавлять при 60° С воду в количестве 50% от веса масла, а при переработке масла с выраженными пороками вкуса и запаха увеличивают количество добавляемой воды до 200%. Второе сепарирование проводят с добавлением горячей воды в количестве 25%. Превышение рекомендуемых количеств воды может оказать влияние на развитие гидролиза жира. Кроме того, вода, как известно, может оказаться источником металлов — катализаторов окисления жира. Оборудование для перетопки масла также может быть причиной увеличения переходных металлов в масле. Ввиду этого в некоторых странах установлены нормы на содержание меди в топленом масле.

Для устойчивости в хранении топленого масла имеет значение температура промывочной воды: применение холодной воды в промывке горячего вытопленного масла или быстрое охлаждение его до минусовой температуры может привести к быстрому ухудшению качества масла при хранении — появлению салистого и прогорклого вкуса, что объясняется исследователями трансизомеризацией олеиновой кислоты при резком перепаде температур [261].

При перетопке масла вносят в перетапливаемую массу поваренную соль для осаждения белковых веществ. Применение соли в данном случае не оправдано в отношении развития окислительных процессов, если топленое масло в дальнейшем хранится даже при низких минусовых температурах [262]. По-видимому, имеют значение примеси тяжелых металлов, которые переходят в масло из поваренной соли и катализируют окислительные процессы. Проведенные А. Валеевой опыты по хранению топленого масла с содержанием соли 0,5% подтвердили отрицательную роль соли на устойчивость в хранении масла и в неохлаждаемых складах. Масло приобретает белый цвет, салистый вкус, его кислотные и перекисные числа повышаются в значительно большей степени, чем в масле без внесения соли.

В прогорклом сливочном масле, которое нередко используется для перетопки, содержатся в большом количестве продукты гидролиза и окисления молочного жира, в том числе свободные низкомолекулярные кислоты. Водорастворимые кислоты могут быть удалены при промывке масла водой. Частичное удаление остальных кислот наряду с белками возможно при сепарировании. Часть кислот остается в молочном жире, содействуя снижению устойчивости топленого масла в хранении и придавая ему нежелательные привкусы. С целью нейтрализации топленого масла в практике приготовления его известно применение горячих растворов пищевой соды с последующей фильтрацией масла. Исследования А. Валеевой показали, что применение соды для нейтрализации свободных жирных кислот при перетопке с последующей промывкой водой снижает кислотность жира и улучшает вкус топленого масла, но одновременно снижает устойчивость масла при хранении в отношении химических процессов. В таком масле появляется салистый вкус, резко повышается перекисное число жира, масло обесцвечивается.

Известны работы [263] по введению в процессе изготовления топленого масла антиоксидантов с целью стабилизации жира и предохранения его от окисления в неотапливаемых и охлаждаемых складах. Выявлена высокая эффективность пропилгаллата и октилгаллата при хранении масла в неохлаждаемых складах и пропилгаллата, октилгаллата, бутилгидроокситолуола и додецилгаллата в охлаждаемом от —3 до —13° С складе. Топленое масло сохраняло свои пищевые достоинства в течение 2 лет.

Влияние условий хранения и упаковки топленого масла на его устойчивость в хранении

На устойчивость в хранении топленого масла влияет остаточное содержание в нем влаги (в пределах требований ГОСТа). Обезвоженное топленое масло лучше сохраняет органолептические свойства в течение одного года, чем масло с содержанием 0,5% и 1,0% влаги [261]. Известно, что в некоторых странах производят обезвоженное топленое масло, весьма устойчивое в хранении [260, 264].

Очень неустойчивым в хранении является топленое масло вторичной переработки, т. е. перетопленное после снижения качества топленого масла в результате длительного хранения.

Стабильность топленого масла при хранении имеет связь с его окраской. Отчетливый желтый цвет свидетельствует о богатом содержании каротиноидов и, как правило, о хорошем качестве масла. Окисление каротина и последующее обесцвечивание масла можно рассматривать как начало порчи масла.

Хорошее топленое масло достаточно устойчиво в хранении и при плюсовых температурах. Однако понижение температуры значительно удлиняет срок его хранения. Так, установлено, что топленое масло с содержанием влаги 0,2%, выработанное из свежего сливочного масла и упакованное в картонные коробки, выложенные пергаментом, по 25,4 кг, можно хранить без снижения качества при 20° С в течение 6 месяцев, при 10° С — 24 месяцев, при 6° С — более 24 месяцев [265].

При хранении топленого масла при температуре около —10° С наблюдается появление фисташковой окраски масла (позеленение). Образование фисташкового цвета объясняют свойством каротина к изомеризации и изменением его устойчивости к окислению при увеличении концентрации в жидкой фракции жира в результате медленной кристаллизации его с одновременным обогащением этой фракции глицеридами непредельных жирных кислот [266, 267]. Ю. Лапшев дает другое объяснение явлению образования зеленоватого оттенка применительно к говяжьему топленому жиру [268].

Топленое масло упаковывают для хранения и транспортирования в деревянные заливные бочки емкостью 94 кг (допускается емкость 47 кг). Для удобства реализации топленое масло фасуют в стеклянную тару или бумажные стаканы емкостью до 500 г.

Длительному хранению способствует правильная упаковка масла в эмалированные или выложенные пергаментом деревянные бочки. Неплотная упаковка или неудовлетворительное эмалирование внутренней поверхности бочек приводит к резкому сокращению срока хранения масла.

Наиболее успешно сохраняется топленое масло, герметично укупоренное в стеклянную тару и хранимое в темноте при температуре —6° С.

ЖИВОТНЫЕ ТОПЛЕННЫЕ ЖИРЫ

Животные топленые жиры (говяжий, свиной, бараний, костный, сборный) по своим свойствам в отношении процессов самоокисления и причин, оказывающих влияние на ускорение или торможение окисления, довольно сходны со сливочным маслом. Однако есть специфические особенности для этих жиров в условиях обработки, хранения и процессов, происходящих при этом в животных топленых жирах.

Влияние качества сырья и способов его переработки на устойчивость топленых жиров в хранении

Жирнокислотный состав топленых животных жиров таков, что все они являются потенциально устойчивыми в хранении. Топленые животные жиры всех видов содержат очень мало влаги — 0,2—0,5%, незначительное количество белковых веществ, не содержат углеводов. Поэтому по сравнению с другими пищевыми жирами они более устойчивы не только к процессам окисления, но и к микробиологической порче. Некоторые колебания жирнокислотного состава в зависимости от вида и состава кормов, упитанности скота, анатомического происхождения почти не отражаются на общих свойствах животных топленых жиров в отношении устойчивости к окислению. В топленых животных жирах находятся в крайне незначительных количествах природные антиокислители (за исключением каротина в говяжьем и костном жирах). К тому же процесс окисления жиров этой группы начинается немедленно после убоя животных вследствие действия биологических катализаторов окисления — гемоглобина, миоглобина и их производных по причине наличия в их простетической группе (геме) железа в «активной» форме. Условия и методы предварительной технологической обработки животного сырья, используемого для вытопки и получения пищевого жира, не благоприятны в от-

ношении сохранения природных антиокислительных свойств.

Для выработки пищевых топленых жиров, более устойчивых в хранении, пригодны только высококачественное свежее сырье. Из мороженого сырья, хранившегося длительное время, невозможно выработать жиры высшего качества, устойчивые к процессам окисления. Хранение жирового сырья при положительных температурах (близких к нулю) не должно превышать 2—3 суток. Консервирование солью жирового сырья в случае необходимости допускается, но соль предохраняет его только от микробиологической порчи, несколько снижая устойчивость жира к химическим процессам — окислению и гидролизу.

Жировое сырье не должно быть загрязнено сгустками крови, лимфатическими узлами, частицами кровеносных сосудов, прирезами мышечной ткани кишок и желез, а также содержимым желудка и кишечника. Подобное загрязнение сырья ускоряет самоокисление жира и его гидролитическое расщепление.

Повышенный температурный режим в помещении при сборе жирового сырья, при транспортировании и подготовке к вытопке снижает устойчивость жира к окислению и гидролизу. Поэтому очень важно в первых же операциях процесса переработки жирового сырья максимально исключить или уменьшить причины, ускоряющие окисление и гидролиз жира: применять низкую температуру на всех подготовительных стадиях обработки, возможно быстрее отделить жировую ткань от других видов ткани, соблюдать необходимый санитарно-гигиенический режим.

На устойчивость топленых жиров в хранении могут оказывать влияние вид и свойства металлорежущих поверхностей при предварительном измельчении и измельчении на волчках жирового сырья, а также при опилке и дроблении костей.

Ответственной стадией технологической переработки является вытопка жира из сырья. Различные применяемые способы вытопки, виды оборудования могут оказать сильное влияние на устойчивость жира к окислению в дальнейшем его хранении. Роль кислорода воздуха и воды при вытопке жира в сочетании с высокой температурой, а также воздействие веществ, ка-

тализирующих окислительные процессы, определяют скорость порчи жира при дальнейшем хранении. Ю. Лясковская установила [269] с помощью ускоренного кинетического метода изменения, происходящие в жире в процессе вытопки, которые впоследствии могут оказаться решающими в хранении жира (рис. 3).

Большое влияние оказывают при этом металлы аппаратуры с переменной валентностью, которые могут контактировать с вытапливаемым жиром (рис. 4).

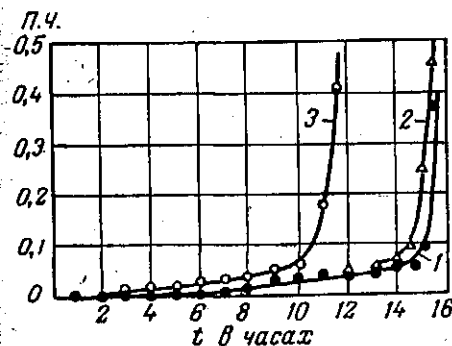


Рис. 3. Кинетические кривые окисления образцов свиного жира, отобранных на разных стадиях технологического процесса:

1 — сразу же после вытопки; 2 — из сборника; 3 — сразу же после слива из бочки. Температура окисления 90°С [56]

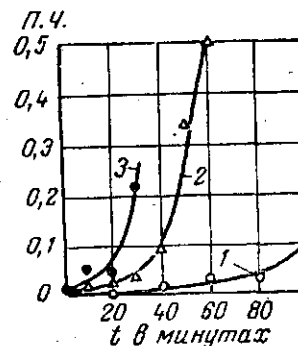


Рис. 4. Зависимость кинетики окисления свиного жира от условий вытопки:

1 — вытопка в вакууме (стеклянный аппарат); 2 — вытопка в стеклянном стакане; 3 — вытопка в стакане из котельного железа. Температура окисления 110°С [56]

В настоящее время получают распространение непрерывно-поточные линии вытапливания жира [270], которые имеют большое преимущество в получении жира с удовлетворительными устойчивыми свойствами против окисления при хранении. При выработке костных жиров наиболее эффективно извлечение жира из кости в автоклавах с непрерывным отводом жира и бульона. К тому же на такой установке продолжительность всего цикла 1,5—2 ч, что является большим преимуществом перед обработкой костей другими способами.

В сравнении с вытопкой наиболее значительные окислительные изменения претерпевают вытопленные жиры при их выдержке в отстойниках с целью тщательной очистки от остатков шквары или кости. Чем более длительное время продолжается отстаивание, тем менее стойким впоследствии оказывается жир. Процесс отстаивания обычно очень продолжительный, так как разность плотностей частиц примесей и самого жира невелика. При отстаивании нагретый жир длительное время соприкасается с воздухом и подвергается окисляющему действию кислорода. Процесс отстаивания ведут при температуре жировой массы 60—65° С (для снижения вязкости жира), что способствует окислению жира. Для разрушения образующейся коллоидной системы жировую массу обрабатывают сухой поваренной солью, т. е. проводят отсолку. Использование недостаточно чистой соли влечет загрязнение жира примесями, катализирующими процесс окисления липидов.

Перспективным является полная замена отстаивания процессом сепарирования. При сепарировании жира от примесей удастся быстро очистить жир. Хотя при этом применяется более высокая температура (85—90° С), чем при отстаивании, жир получается более стойким в хранении.

Согласно данным исследователей в этой области [271], животные жиры в процессе их производства подвергаются обычно незначительным изменениям, но даже небольшие изменения оказывают впоследствии существенное влияние на снижение устойчивости жира при хранении.

Охлаждение вытопленных и очищенных жиров необходимо вести так, чтобы при охлаждении жир не перемешивался интенсивно, имея непосредственный контакт с воздухом. В противном случае воздух может быть «вработан» в жир, что повлечет его ускоренное окисление во время хранения [270].

Влияние условий хранения и упаковки топленых жиров на их устойчивость в хранении

Животные жиры в меньшей степени, чем сливочное масло, исследованы в отношении загрязнения металла-

ми-катализаторами окисления. Найдено [273], что содержание 2—3 мг/кг железа в свином топленом жире, которое в несколько раз превышает обычное количество железа в нем, не оказывало большого влияния на изменение перекисных чисел при нагревании жиров в течение 50 ч при 100° С.

Определенное значение для устойчивости некоторых животных жиров к окислению имеет содержание в них природных антиокислителей, которое зависит от характера откорма животного и сохранности этих ве-

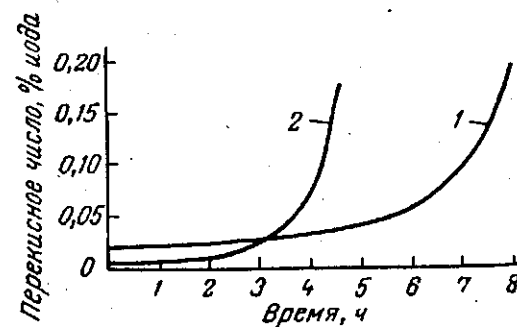


Рис. 5. Кинетические кривые окисления говяжьего жира:

1 — с большим содержанием каротина; 2 — с меньшим содержанием каротина [277]

ществ в топленых жирах. Топленые жиры — говяжий и костный — имеют обычно окраску от светло-желтого до желтого цвета, обусловленную наличием в них непредельного углеводорода β -каротина, который избирательно накапливается в жировых тканях и костном мозге крупного рогатого скота. От количества его в топленых жирах — говяжьем и костном — зависит в некоторой степени устойчивость жира в хранении (рис. 5). Но каротин очень нестоек к окислению кислородом воздуха. При его окислении образуется ряд промежуточных продуктов, которые тоже могут окисляться со скоростью, зависящей от температуры хранения жира. Некоторые из этих промежуточных продуктов имеют зеленоватый цвет и обуславливают пожелтение (зеленоватый оттенок) говяжьего и костного топленых жиров в процессе их хранения при отрица-

Тельных температурах, близких к -8°C [268]. При такой температуре скорость образования промежуточных продуктов окисления каротина превышает в определенный период скорость их распада. Это происходит до того времени, пока полностью не окислится β -каротин. Пожелневший жир быстро обесцвечивается (полностью исчезает первичная светло-желтая окраска) при дальнейшем хранении даже в условиях минусовых температур и портится. При -8°C через 1—2 месяца он становится непригодным в пищу.

Хранение говяжьего и костного жиров при низких плюсовых температурах, а также более низких чем $-6 \div -8^{\circ}\text{C}$ не сопровождается обычно появлением зеленоватого оттенка жира, так как скорость распада промежуточных продуктов в этих условиях превышает скорость окисления каротина [274, 275]. Обычно при хранении говяжьего жира при -18°C не изменяется окраска в течение года [276].

Проведенные Ю. Лапшевым исследования показали, что наименьшие потери каротина наблюдались в образцах говяжьего жира, хранившихся при -15°C и -18°C (аналогично изменению перекисных чисел жира) — табл. 14 [275].

Таблица 14

Продолжительность хранения, месяцы	Изменения в содержании каротина				
	Температура хранения, $^{\circ}\text{C}$				
	0	-6	-10	-15	-18

Содержание каротина, мг% (потери, %)

3	0,441 (21)	0,348 (38)	0,457 (18)	0,509 (9)	0,537 (4)
6	0,249 (56)	0,283 (50)	0,333 (41)	0,397 (29)	0,434 (23)
12	0,170 (70)	0,201 (64)	0,239 (57)	0,313 (44)	0,342 (39)

Перекисные числа, % йода

3	0,005	0	0	0	0
6	0,012	0,010	0,007	0,005	0,006
12	0,032	0,31	0,016	0,013	0,009

Появление в жирах светло-зеленых оттенков, хотя и не отражается заметно на снижении пищевой ценности топленых жиров в этот период, но свидетельствует о снижении устойчивости в хранении. Обесцвечивание жира (вслед за зеленоватым оттенком или минуя его) является признаком его порчи и приобретения выраженного вкуса и запаха осаливания.

Интенсивность изменения окраски жира (а следовательно, и устойчивость в хранении) различного происхождения неодинакова: жир, вытопленный из кишечного или смешанного сырья, зеленеет быстрее, чем вытопленный из сальника или околопочечного жирсырья [277].

К быстрой потере устойчивости в отношении окисления и порче топленого жира может привести смешивание со свежим высококачественным жиром небольшого количества прогорклого жирового сырья. Поэтому очень важно вырабатывать топленый жир только из свежего, хорошо очищенного сырья и отсортированного от других партий или остатков старого сырья.

Применение низких минусовых температур хранения $-18 \div -20^{\circ}\text{C}$ влияет очень благоприятно на сохранение качества топленых жиров и в течение длительного (до 15 месяцев) времени содействует сохранению их высоких пищевых достоинств. Можно хранить топленые жиры при $-6 \div -8^{\circ}\text{C}$, но не более 6 месяцев.

В складских условиях торговых организаций допускается хранение жира при температуре не выше 5°C в течение не более месяца. В холодильных шкафах и камерах магазинов хранят жиры при температуре не выше 8°C на протяжении не более 10—15 дней. При отсутствии средств охлаждения допускается хранение топленых жиров в магазине не более 5—7 дней.

Для защиты животных топленых жиров от окисления рекомендуются различные синтетические антиокислители, в том числе разрешенные в нашей стране для этих жиров — бутилоксанизол, бутилокситолуол, а также их комбинации с натуральными ингибиторами и синергистами. Известны данные [278] по использованию масляного концентрата токоферола в качестве добавки к говяжьему жиру. Таким способом удалось увеличить стойкость хранения жира при температуре -15°C , причем значительно задержался распад каро-

тина в говяжьем жире и затормозился рост перекисных чисел. В последние годы изучается влияние токоферола и бутилоксилолуола, добавляемых в корм свиней, на интенсивность окислительных процессов в свином жире [279]. Установлена возможность торможения окисления свиного жира путем введения этих веществ в рацион животных в течение месяца до убоя.

Производятся весьма обнадеживающие опыты по применению ферментов глюкозооксидазы и каталазы для стабилизации и улучшения качества топленых животных жиров [280]. Принцип действия этой ферментной системы заключается в катализировании реакции связывания кислорода. Достоинство этого способа, помимо эффективности, состоит в безвредности для организма человека. Применение глюкозооксидазы с каталазой в соотношении 1:1 не требует хранения продуктов в условиях низких температур.

Охлажденные топленые жиры в зависимости от их вида и дальнейшего использования упаковывают в крупную тару емкостью до 30 кг (деревянные бочки, фанерно-штампованные бочки, дощатые или картонные ящики) или мелкую тару емкостью 500 г (стеклянные банки, жестяную консервную тару, бумажные стаканы). С целью защиты от действия кислорода воздуха и уменьшения потерь от впитывания жира в тару внутреннюю поверхность деревянных бочек покрывают жидким стеклом (эмалируют), а картонные и деревянные ящики выкладывают пергаментом или подпергаментом. Для предохранения поверхности жира от развития окислительных процессов имеет значение качество материалов, контактирующих с жиром.

В герметически упакованной таре (консервных банках) окислительные изменения жиров протекают значительно медленнее [272].

МАРГАРИН, ЖИРЫ КУЛИНАРНЫЕ И КОНДИТЕРСКИЕ

Качество вырабатываемых маргаринов, кулинарных и кондитерских жиров, известных также под названием маргариновой продукции, за последние годы значительно улучшилось. Эти пищевые жиры получили полное признание у населения, предприятий общественного питания и пищевой промышленности. Различные виды маргариновой продукции отличают-

ся один от другого по составу, свойствам, назначению [281].

Требования к устойчивости этих жиров в отношении окисления приобретают особое значение ввиду разнообразия их рецептур, наличия в составе некоторых видов маргариновой продукции нестойких к окислению компонентов и сложившейся практики их хранения, транспортирования и использования.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МАРГАРИНОВОЙ ПРОДУКЦИИ НА ЕЕ УСТОЙЧИВОСТЬ В ХРАНЕНИИ

В производстве маргарина, кулинарных и кондитерских жиров используют растительные, животные, гидрогенизированные жиры, молоко. Условия и факторы устойчивости в отношении окислительных процессов для растительных и животных жиров распространяются также и на маргариновые продукты, составной частью которых эти жиры являются. Поэтому все сырье, включая жировую основу, молоко, ароматизаторы, вкусовые добавки, красители, эмульгаторы, должно быть высокого качества и не содержать веществ, которые могут способствовать ускорению процессов окисления и гидролиза в выработанном жире.

Качество молока, используемого в производстве сливочного и столового маргарина, имеет большое значение, так как все компоненты молока, в том числе и белковые вещества, становятся составными частями маргарина, который представляя собой эмульсию, не подвергается промывке водой. Особенно большое значение имеют вещества, придающие молоку, а следовательно, и маргарину посторонние привкусы и запахи. Молоко применяют в производстве маргарина только в сквашенном виде. Вкус, аромат и в значительной степени устойчивость маргарина в хранении зависят от направленности и глубины сквашивания молока. Максимально нужно избегать попадания металлов с переменной валентностью в молоко при его сквашивании и других стадиях обработки, так как металлы обладают сильным проокислительным действием на молочный жир так же, как и металлы, попавшие в маргарин на всех стадиях его получения [282].

Очень важным фактором, обуславливающим устойчивость маргарина в отношении окисления является жирнокислотный состав и глицеридная структура жировой основы маргарина. Во всех без исключения видах маргариновой продукции в жировую основу входит гидрогенизированный жир (саломас) — растительный или китовый. Процесс гидрогенизации ведут направленно с целью получения жирных кислот нужной структуры, чтобы приготовить маргариновые продукты с оптимальными свойствами по твердости, температуре плавления и составу кислот. Обычно в пищевых гидрогенизированных жирах содержится 15—25% насыщенных кислот, 70—80% олеиновой кислоты и 2—10% линолевой кислоты [3, 283]. Не следует много оставлять в гидрожире, а следовательно, и в маргарине линолевой кислоты. Ее должно быть не более 7% во избежание быстрого окисления гидрожира и маргарина [284].

В ходе гидрогенизации могут происходить в той или иной степени изомерные превращения непредельных жирных кислот наряду с насыщением их водородом и переводом высоконепредельных в менее непредельные. При этом образуются изоолеиновые кислоты, различающиеся по температуре плавления, степени усвоения организмом и сопротивляемостью к окислению. Гидрожиры с большим содержанием изоокислот более устойчивы к окислению. В то же время различные жирные кислоты должны быть представлены в наиболее выгодных соотношениях, с минимальным содержанием изомеров, имеющих пониженную биологическую активность, например, таких, как транс-12:13 — изоолеиновая кислота, и изомеров ненасыщенных кислот с двумя сопряженными связями [285].

Гидрогенизация растительных масел и китового жира предусматривает применение различных типов металлических катализаторов. Поэтому необходим особенно тщательный контроль за остаточным содержанием тяжелых металлов, в том числе меди, в гидрогенизированных жирах. Удаётся отделить почти всю медь и другие металлы-катализаторы, используя различные методы очистки жира: щелочную рафинацию, отбеливание, а также перспективные способы очист-

ки — обработку лимонной кислотой и обработку катионообменными смолами [286].

Ввиду сравнительно большого содержания молока (16%) в составе эмульсии молочных маргаринов с комплексом естественных антиокислителей (токоферол+кефалин+каротиноиды) маргарин обладает сравнительно со сливочным маслом лучшей устойчивостью в отношении окисления. В процессе сквашивания молока усиливаются его антиокислительные свойства и передаются маргарину. Молочнокислые закваски повышают устойчивость маргарина в хранении. Молочнокислые бактерии используют кислород, содержащийся в маргарине, а выделяемый в процессе жизнедеятельности бактерий углекислый газ в некоторой степени способствует предохранению маргарина от окисления [283].

Кулинарные и кондитерские жиры в отличие от маргаринов молочных не являются эмульсиями, а смесями растительных и животных жиров с рафинированными и дезодоризованными саломасами (гидрожирами) в различных соотношениях. Они различаются между собой по жирнокислотному составу, а следовательно, и по устойчивости в хранении. Эта группа жиров практически не содержит природных антиокислителей. Поэтому с целью повышения устойчивости в хранении и при тепловой кулинарной обработке в кондитерские жиры добавляют в процессе их производства до 1% пищевых фосфатидов. Допускается введение во все кулинарные и кондитерские жиры синтетических антиокислителей — бутилокситолуола, бутилоксанизола и додецилгаллата не более 0,02%. Однако использование этих антиокислителей не вызывается необходимостью, так как до 6—8 месяцев все жиры маргариновой продукции сохраняются без заметного снижения качества при соблюдении температурных условий хранения в соответствующей таре.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ И УПАКОВКИ МАРГАРИНОВОЙ ПРОДУКЦИИ НА ЕЕ УСТОЙЧИВОСТЬ В ХРАНЕНИИ

В процессе хранения маргарина, кулинарных и кондитерских жиров могут произойти различные изменения, в частности, реверсия вкуса и запаха исход-

ного жирового сырья, используемого для приготовления саломасов, т. е. может появиться привкус китового жира. Маргарин всех видов (кроме безмолочного) может в процессе хранения приобрести пороки, сходные с пороками вкуса и запаха сливочного масла при хранении, в том числе окисленный, прогорклый, салостый, олеистый.

Все требования к упаковке и температурным условиям продолжительного и кратковременного хранения маргарина должны соблюдаться такие же, как к упаковке и условиям хранения сливочного масла. В складских помещениях торговых организаций необходимо поддерживать температуру хранения маргарина $-4 \div -5^\circ\text{C}$. При такой температуре срок хранения маргарина весового не более 2,5 месяцев; при температуре $0-4^\circ\text{C}$ — до 2 месяцев; при $4-10^\circ\text{C}$ — 1,5 месяца. При более высоких температурах не рекомендуется хранить маргарин более 15 дней. Срок хранения фасованного маргарина соответственно на 10 дней меньше.

Кулинарные и кондитерские жиры подвержены порче в меньшей степени, так как практически не содержат влаги, белковых веществ и углеводов.

Кулинарные и кондитерские жиры могут сохраняться длительные сроки при стабильных температурах: $-4 \div -8^\circ\text{C}$ — до 12 месяцев; $0-4^\circ\text{C}$ — до 6 месяцев; $5-10^\circ\text{C}$ — до 3 месяцев. В условиях магазинов разрешается хранить кулинарные и кондитерские жиры не более 15 дней.

Упаковывают маргарины, кулинарные и кондитерские жиры в дощатые и картонные ящики емкостью 10—30 кг, в деревянные и фанерно-штампованные бочки и барабаны емкостью до 50 кг — для маргарина и до 100 кг — для кулинарных и кондитерских жиров. Бочки и барабаны для маргарина выстилают внутри пергаментом или подпергаментом, ящики для кулинарных жиров также выстилают пергаментом или подпергаментом, а бочки эмалируют, т. е. покрывают слоем жидкого стекла или казеина.

Выпускают также маргарины в мелкой расфасовке (100—500 г), упакованный в пергамент или алюминиевую фольгу, кашированную пергаментом, а также в жестяных банках (500—1000 г).

ЛИТЕРАТУРА

1. Директивы XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 гг.
2. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Т. V, Л., Изд. ВНИИЖ, 1969, 205.
3. Палладина О. К. Пищевая ценность маргарина. Л., «Пищевая промышленность», 1968.
4. Барченко И. П., Ванханен В. Д., Чистякова А. М. Гигиенические вопросы проблемы жира в питании человека. Донецк, 1969.
5. Палладина О. К., Аношкина А. А., Степанова К. С. Пищевая ценность жиров. Л., «Пищевая промышленность», 1958.
6. Голдовский А. М. «Известия вузов». Пищевая технология, 1970, № 2, 46.
7. Белан Г. А. «Масложировая промышленность», 1972, № 3, 38.
8. Белан В. Г. Мировое производство растительных масел и животных жиров. М., Пищепромиздат, 1970.
9. Lonsin M. *Revue des ferm et des industr. aliment.* 1953, 7, № 1, 21; № 2, 43; № 3, 90; № 4, 119; № 5, 43; 1953, 8, № 1, 21; № 2, 61; № 3, 111; № 4, 156.
10. Hoffman G. J. *Amer. Oil. Chem. Soc.* 1961, 38, № 1, 1.
11. Партешко В. Г., Кучер О. М. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 1964, 57, № 1, 24; 1966, 61, № 2, 43; 1969, 68, № 7, 40.
12. Партешко В. Г., Кучер О. М. «Вопросы питания», 1964, 23, № 2, 44; № 5, 20.
13. Партешко В. Г. «Успехи современной биологии», вып. 2, 192; 1969, 68.
14. Партешко В. Г. Доклады АН СССР, 1969, 184, № 6, 1455.
15. Партешко В. Г. «Известия вузов». Биологическая наука, 1970, № 7, 60.
16. Raulin J. *Annal. de la Nutrit. et Aliment.* 1967, 21, № 6, 105.
17. Downey W. K. J. *Soc. Dairy Technol.* 1969, 22, № 3, 154.
18. Scott G. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, 1965.
19. Khan N. A., Nahar-gahman S. Q. *Nahrung.* 1966, 10, 205.

20. Bernheim P., Wilbur K. M., Kenastron C. B. *Archiv. Biochem. Biophys.* 1952, 38, 117.
21. Eichner K. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau.* 1969, 65, № 5, 133.
22. Вышеславова М. Я. «Вопросы питания», 1966, № 3, 63; № 4, 88.
23. Ромыш Л. Ф., Дубенецкая М. М. «Вопросы питания», 1967, № 1, 8.
24. Бах А. Н. Журнал русского физико-химического общества, 1897, 29, 373.
25. Semenov N. N. *Z. phys. Chem.*, 1929, 161; 1931, 464.
26. Semenov N. N. *Chem. Rev.*, 1929, 6, 347.
27. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
28. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Госхимиздат, 1958.
29. Реутов А. О. Теоретические проблемы органической химии, М., Госхимиздат, 1956.
30. Семенов Н. Н. Основы проблемы химической кинетики. Докл. на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. М., 1959.
31. Коттрелл Т. Прочность химической связи. М., Госхимиздат, 1956.
32. Веденеев В. И. и др. Энергия разрыва химических связей. М., Изд. АН СССР, 1962.
33. Pritzko W. *Angew. Chem.*, 1955, 67, 399.
34. Farmer E. N. at al. *J. Chem. Soc.*, 1942, 121; 1943, 119, 541.
35. Farmer E. N. at al. *Trans. Faraday Soc.*, 1942, 38, 348.
36. Gunstone E. D., Hilditch F. D. *J. Chem. Soc.*, 1945, 83.
37. Allen R. R., Jackson A., Kummerov F. A. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1949, 26, 395.
38. C. E. N. Baw J. *Oil Col. Chem. Assoc.*, 1953, 36, 443.
39. Khan N. A. *Oleagineaux*, 1964, 19, 397.
40. Khan N. A. *Canad. J. Chem.*, 1955, 32, 1149.
41. Holman R. T., Elmer O. C. *J. Amer. Oil Soc.*, 1947, 24, 127.
42. Striton A. J. at al. *Oil and Soap*, 1945, 22, 81.
43. Gustone F. D., Hilditch T. P. *J. Chem. Soc.*, 1946, 1022.
44. Smalfuss H., Werner H., Gerke A. *Margarine Ind.*, 1932, 25, 215, 242, 265; 1933, 25.
45. Paquot C., de Gours F. *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, № 1, 173.
46. Zeibniz E. I. *prakt. Chemie*, 1958, 6, 145.
47. Раманатан V., Санураги Т., Куммеров Ф. А. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1959, 36, 244.
48. Thaler H., Saumweber W. *Nahrung*, 1963, 7, N 2, 106.
49. Bolland Y. R. *Quart Reviews*, 1949, 3, 1.
50. Bateman L. *Quart Reviews*, 1954, 8, 147.
51. Khan N. A. *Oleagineaux*, 1965, 20, 523.
52. Khan N. at al. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1954, 31, 460.
53. Privett O. S., Nickell C. J. *Amer. Oil Chem. Soc.*, 1956, 33, 156.
54. Либерман Г. Г., Петровский В. П. Справочник по жировому производству. М., Пищепромиздат, 1956.
55. Лебедева З. К., Векуа М. А. Труды ВНИИЖ, вып. 20, 104; 1960.
56. Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. М., Пищепромиздат, 1961, 20.
57. Bateman L., Morris A. L. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48, 1149.
58. Соколова И. А., Маркелович А. М., Налбан- дян А. Б. *ЖФХ АН СССР*, 1961, 35, 850.
59. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Г., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. Изд. АН СССР, 1965, 81.
60. Bolland J. L. *Proc. Roy. Soc.*, 1946, 186 A, 218.
61. Денисов Е. Г. *АН СССР*, 1960, 130, 1055.
62. Эмануэль Н. М. «Вестник АН СССР», 1964, № 5, 65.
63. Baker N., Wilson L. J. *of Lipid Res.* 1966, 7, N 3, 337.
64. Farmer E. N. *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 42, 228.
65. Khan N. A. *Canad. J. Chem.*, 1959, 37, 1029.
66. Hilditch T. P. *Nature*, 1950, 116, 558.
67. Swern D. at al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 3135.
68. Kartha R. A. *J. Sci. Ind. Res.*, 1958, 1713, 284.
69. Uri N. *Chem. and Ind.*, 1956, N 16, 515.
70. Uri N. *Essential Fatty Acids. IV Int. Conference on Biochem. Probl. of Lipids*, 1958, 30—35.
71. Heaton F. W., Uri N. J. *Lipid Res.*, 1961, 2, № 2, 152.
72. Ingold K. *Oxidative Deterioration of Food Lipids*, Oregon State University, 1961.
73. Privett O. S., Blank N. L. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1962, 39, № 11, 465.
74. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Лясковская Ю. Н. Труды ВНИИМП, вып. 8, 195, 1958.
75. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М. «Успехи химии», вып. 4, 416, 1957, 26.
76. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. *АН СССР*, 1958, 123, 123.
77. Dulog L. at al. *Makromol. Chem.*, 1963, 60, 1.
78. Bolland J., Gee G. *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 42, 236.
79. Bateman L., Hughes H. J. *Chem. Soc.*, 1952, 4594.
80. Майзус З. К., Привалова Л. Д., Эмануэль Н. М. «Известия АН СССР», ОХН, 1963, 628.
81. Привалова Л. Д., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. *АН СССР*, 1965, 161, 1135.
82. Пудов В. С., Громов Б. А., Нейман М. Б. «Нефтехимия», 1963, № 5, 100.
83. Кнорре Д. Г., Лясковская Ю. Н., Эмануэль Н. М. «Известия АН СССР», ОХН, 1957, № 6, 678.
84. Эмануэль Н. М., Майзус З. К., Привалова Л. Д. *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, 1959, 7, 111.
85. Rust F. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 4000.
86. Russel G. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 1041.
87. Midder A. A., Mayo E. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 101.
88. Mayo F. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 1023; 1958, 80, 2465; 2480.
89. Семенов Н. Н. *ЖФХ*, 1943, № 17, 187.

- лению и способов его торможения. Автореферат докторской диссертации. М., 1971.
270. Соколов А. А., Павлов Д. В., Большаков А. С. и др. Технология мяса и мясопродуктов. М., «Пищевая промышленность», 1970.
271. Буянов А. «Мясная индустрия СССР», 1958, № 1, 47.
272. Лапшев Ю. А. Сборник научных трудов ЗИСТ, вып. 3, 118, 1969.
273. Imamura M., Niiva I. Shokuhin Eiseigaku Zasshi, 1965, 6, 345.
274. Ляскова Ю. Н., Цимбалова Н. М. Труды ВНИИМП, вып. 23, 61, 1970.
275. Лапшев Ю. «Мясная индустрия СССР», 1968, № 4, 29.
276. Комарова В. Труды ВНИИМП, вып. 7, 1955.
277. Соколов А. А. Физико-химические и биохимические основы технологии мясопродуктов. М., «Пищевая промышленность», 1965.
278. Лапшев Ю. «Мясная индустрия СССР», 1963, № 1, 58.
279. Шумков Е., Трапцева М. «Мясная индустрия СССР», 1971, № 8, 37.
280. Мицык В. Е., Осадчая И. Ф. Способ предупреждения порчи животных жиров от окисления. Авт. свид. № 214300 от 17 февраля 1967.
281. Шмидт А. А., Савилова К. Г., Чекмарева И. Б. и др. Качество маргаринов различных стран. М., «Пищевая промышленность», 1971.
282. Fogman L., Zajic J. Fettle — Seifen — Anstrichmitt, 1969, 71, 6, 493.
283. Хомутов Б. И., Золотарева П. К., Геннинг Л. Н. и др. «Масложировая промышленность», 1962, № 12, 15.
284. Тютюнников Б. Н., Науменко П. В., Товбин И. М. и др. Технология переработки жиров. М., «Пищевая промышленность», 1970.
285. Ржекин В. П. Журнал ВХО имени Д. И. Менделеева, т. 10, 1965, № 3, 295.
286. Beal R. E. et al J. Amer. Oil Chem. Soc., 1969, 46, 9, 498.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Основы теории автоокисления пищевых жиров	5
Состав, пищевая ценность и значение жиров в питании человека	5
Автоокисление жиров как основной фактор снижения их пищевой ценности	16
Современные представления о процессе автоокисления жиров	22
Иницирование цепных реакций автоокисления	36
Развитие цепи автоокисления	42
Вырожденное разветвление цепи автоокисления	45
Стадийность процесса автоокисления	48
Самопроизвольный (квадратичный) обрыв цепи	49
Образование вторичных продуктов окисления в процессе автоокисления жиров	50
Факторы, воздействующие на скорость автоокисления жиров	59
Влияние на процесс автоокисления свободных жирных кислот	59
Влияние на процесс автоокисления количества кислорода в окружающей среде	60
Влияние температуры на процесс автоокисления	60
Физическое состояние жиров как фактор, воздействующий на скорость автоокисления	61
Влияние на процесс автоокисления ионов переходных металлов	62
Влияние на процесс автоокисления лучистой энергии и ионизирующей радиации	68
Влияние воды на процесс автоокисления	69
Современные представления о механизме ингибирования процесса автоокисления жиров	69
Торможение автоокисления ингибиторами, обрывающими цепное развитие процесса	74
Торможение автоокисления ингибиторами, уменьшающими скорость вырожденного разветвления	82
Дезактивация каталитически активных металло-содержащих соединений	86
Синергизм как основа использования композиций ингибиторов с различным механизмом действия	90

Глава II. <i>Хранение пищевых жиров и пути повышения их устойчивости в хранении</i>	94
Масла растительные	95
Влияние процесса выделения растительных масел на их устойчивость в хранении	96
Влияние рафинации растительных масел на их устойчивость в хранении	100
Влияние условий хранения и упаковки растительных масел на их устойчивость в хранении	103
Животные жиры	103
Сливочное масло	103
Влияние качества сырья и технологии производства сливочного масла на его устойчивость в хранении	103
Влияние условий хранения и упаковки сливочного масла на его устойчивость в хранении	120
Топленое коровье масло	132
Влияние процесса получения топленого масла на его устойчивость в хранении	132
Влияние условий хранения и упаковки топленого масла на его устойчивость в хранении	135
Животные топленые жиры	137
Влияние качества сырья и способов его переработки на устойчивость топленых жиров в хранении	137
Влияние условий хранения и упаковки топленых жиров на их устойчивость в хранении	142
Маргарин, жиры кулинарные и кондитерские	144
Влияние качества сырья и технологии производства маргариновой продукции на ее устойчивость в хранении	144
Влияние условий хранения и упаковки маргариновой продукции на ее устойчивость в хранении	147
Литература	149